propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Postverlagsort Dresden

BAND 106 JANUAR 1944 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII
JUL 3 1944
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

H. ERBRING (MÜNCHEN) G. F. HÜTTIG (PRAG) E. MANEGOLD (DRESDEN) F. H. MÜLLER (LEIPZIG) W. SCHEELE (CELLE) G. SCHEIBE (MÜNCHEN)

nach 36jähriger Leitung durch

WOLFGANG OSTWALD †
(1907—1943)

in Vertretung herausgegeben von

A. LOTTERMOSER

REFERATENTEIL: R. E. LIESEGANG, FRANKFURT; PATENTTEIL: J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Ostwald, Wo. (Leipzig), Über die Formen der Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße, insbesondere in Lösungen eukolloider Stoffe (mit 29 Abb.) 1

Aus dem Institut für Zellulosеforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Hermans, J. J. (Utrecht, Holland), Beiträge zur Theorie der Viskosität der Lösungen makromolekularer Substanzen. II. Versuch zu einer einfachen Theorie der Viskosität makromolekularer Lösungen in extremer Verdünnung auf Grund der veränderlichen Knäuelgestalt (mit 2 Abb.) 22

Aus der Kolloidchemischen Abteilung des Instituts für allgemeine Chemie der Königl. ung. Pázmány-Péter-Universität Budapest (Ungarn).

Takei, M. (Tokio, z. Z. Budapest), Über den Lösungszustand der Hochpolymeren, III. Viskositätsmessungen an Viskoselösungen (mit 4 Abb.) 30

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Instituts für Kochwissenschaft, Frankfurt a. M.

Roßmann, B., u. E. Kayser (Frankfurt a. M.), Viskositätsmessung an wässerigen Zucker- und Natriumphosphatlösungen (mit 1 Abb.) 36

Imre, L. (Kolozsvár, Ungarn), Über die Anwendbarkeit der radioaktiven Indikatormethode zur Bestimmung der Oberfläche fester Körper, II. (Experimentell gemeinsam mit J. Joó und L. Gyárfás) (mit 5 Abb.) 39

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld.

Dobrowsky, A. (Wien), Über die Adsorptionswärme an wärmekoaguliertem Ferri-(III)-hydroxydsol (mit 4 Abb.) 46

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.

Aus dem Wernerwerk Elektrochemie der Siemens & Halske A. G., Berlin-Siemensstadt.

Fischer, H. (Berlin), Die Rolle der Inhibitoren bei der elektrolytischen Metallabscheidung, II. (mit 1 Abb.) 50

Aus der Marienapotheke Augsburg.

Ziegenspeck, H. (Augsburg), Über die längspolarisierte Fluoreszenz von Faserfärbungen 62

Referate:

I. Grenzschichtforschung 64
II. Film- und Fadenforschung 65
III. Kolloidforschung 66
IV. Methoden, Apparate und Analyse . . 67
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie 68
VI. Biochemie und Medizin 68
VII. Technische Kolloidforschung 73

Bücherbesprechungen:

Eucken, A., Lehrbuch der chemischen Physik. 2., vollkommen neubearbeitete Auflage. II. Band . . 79

Hesse, G., Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium, mit besonderer Berücksichtigung der chromatographischen Adsorptionsanalyse (Tswett-Analyse) 79

Stock, E., Technik der neuzeitlichen Lackherstellung. Ein chemisch-technologisches Hand- und Lehrbuch für alle Kreise, die mit Lacken und Anstrichstoffen zu tun haben 80

Gnezda, J., Kolloidbildung durch Sättigen aller Affinitätseinheiten 80

Blunck, R., Justus von Liebig, Die Lebensgeschichte eines Chemikers 80

Abderhalden, E., Physiologisches Praktikum. Teil I: Physiologisch-Chemisches Praktikum. 6., ergänzte Auflage 80

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XVI—XVIII.

Marcelin, A., Die Zwischenfilme. Die drei Bereiche der Schmierung.

Karagunis, G., und P. Nikolaidis, Über das Verhalten von Antipoden an optisch aktiven Grenzflächen, II.

Hermans, J. J., Beiträge zur Theorie der Viskosität der Lösungen makromolekularer Substanzen. III. Einige allgemeine Betrachtungen über die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Lösungen makromolekularer Substanzen.

Procopiu, St., Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung und des Dichroismus der kristallinen Suspensionen und der kolloiden Lösungen.

Pavelka, F., Untersuchungen über die Aluminium-Deckschicht, II.

Riehl, N., Einige Beobachtungen über Diffusion von Gasen durch Gummifolien.

Hüttig, G. F., und Kunda, Experimenteller Beitrag zu dem Erinnerungsvermögen der festen Materie.

Meyer, Karl A. G., Über die Raumfüllung von Pulverdispersoiden im begrenzten Raum, I.

Schwab, G.-M., und A. Karatzas, Über Zwischenzustände bei der thermischen Zersetzung von Pyrit und die Methoden ihrer Erfassung.

Liesegang, R. Ed., Der Sahlbomsche Strömungsstrom.

Küster, E., Rhythmische Calciumkarbonatablagerungen auf lebenden Pflanzenzellen.

Straubel, R., Zur Geometrie der Kugelpackungen, III.

Ackermann, A., Die Bildung organischer Snbstanz beim Lösen von Eisen.

Borries, B. von, und W. Glaser, Über die Temperaturerhöhung der Objekte im Übermikroskop.

Waeser, B., Die Patentlage auf dem Gebiete der Hartmetalle.

Broser, W., K. Goldstein und H. E. Krüger, Chemische Konstitution und Kolloidstruktur faserbildender vollsynthetischer Hochpolymerer, II.

Dolmetsch, E. Franz und Correns, Zusammenhänge zwischen morphologischer Struktur und Kettenlänge bei nativen Zellulosefasern.

Hüttig, G. F., Wilhelm Biltz als Kolloidchemiker.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist 5—6 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 18.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Manuskripte werden vom Schriftleiter sowie von folgenden Herren des Beirates entgegengenommen:

Prof. Dr. H. Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31; Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3; Prof. Dr. E. Manegold, Dresden A 24, Langemarckstr. 66b; Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32; Dozent Reg.-Rat Dr. W. Scheele, Celle (Hannover), Kreuzgarten 52; Prof. Dr. G. Scheibe, München, Walther-von-Dyck-Platz 1.

Geschäftsführender Schriftleiter in Vertretung: **Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden-A. 24, Altenzeller Str. 31.**

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß zukünftig bei allen für die Kolloid-Zeitschrift und die Kolloid-Beihefte eingesandten Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

The quality of this reprint is determined by the printing and paper in the original copy used.

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

106. Band | Januar 1944 | Heft 1

Über die Formen der Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße, insbesondere in Lösungen eukolloider Stoffe.*)

Von Wo. Ostwald † (Leipzig). (Eingegangen am 15. September 1943)

I. Allgemeines.

1. Im Jahre 1911 kam der Verfasser auf Grund des damaligen, freilich noch spärlichen Versuchsmaterials zu dem Schluß, „daß bei mittleren Dispersitätsgraden, alle anderen Bedingungen konstant gesetzt, ein Dispersoid seine höchsten Viskositätswerte erreicht“[1]). Es wurde hinzugefügt, daß die genauere experimentelle Verifikation dieses Schlusses noch Aufgabe künftiger Forschung sei. Diese Verifikation ist inzwischen in reichlichem Maße erfolgt. Daß bei den verschiedenartigsten kolloiden Systemen, deren Teilchengröße über die klassischen Molekülдimensionen (10^{-8} cm) hinausgeht, zunächst ein Anstieg der Viskosität der betreffenden Sole mit der Teilchengröße stattzufinden pflegt, ist inzwischen hundertfach bestätigt und zum Allgemeingut kolloidchemischer Erkenntnis geworden. Aber auch für den absteigenden Ast der Maximumkurve sind in letzterer Zeit systematisch durchgemessene Kurven, z. B. an Bentonit- und Quarzsuspensionen veröffentlicht worden[2]). Eine vollständige Maximumkurve ergab sich bei einer von Wo. Ostwald und R. Riedel[3]) untersuchten Reihe homologer Metallseifen in benzolischer Lösung (Maximum beim Myristat), wobei allerdings nicht nur die theoretische Molekülgröße, sondern Assoziation und Solvatation m. a. W. Mizelldimensionen mit heranzuziehen sind. Desgleichen finden sich unter den zahlreichen vom Verf. als „viskosimetrische Entmischungskurven“ bezeichneten Funktionen[4]) mit zum Teil extremen Maximis eklatante Beispiele für diese allgemeinste Form der Beziehung zwischen Viskosität und Teilchengröße bei konstantem Gewichtsverhältnis der Komponenten. Natürlich sind neben derartig scharf ausgeprägten Maximis auch breitere horizontale Mittelstücke möglich, wie denn überhaupt die Mehrzahl dieser sich auf das ganze Dispersionsgebiet erstreckenden Kurven asymmetrische Form zu haben scheint mit einem viel flacher absteigenden Endast.

Der Schluß auf das Auftreten einer Maximumkurve als allgemeinste Form der Funktion Viskosität/Teilchengröße über das ganze Dispersitätsgebiet bezog sich auf disperse Systeme jeder Art, einschließlich z. B. von Suspensionen, Emulsionen usw. Über die Form des inzwischen viel untersuchten ansteigenden Astes im besonderen Falle der Lösungen eukolloider (= makromolekularer) Stoffe hat der Verfasser 1935 die in Fig. 1 gegebene Kurve als die allgemeinste, dem damaligen Stand der Forschung entsprechende Form dieser Funktion angegeben[5]). Unter „allgemeinster Form“ verstand und versteht der Verfasser diejenige Kurvenform, aus der heraus man möglichst alle anderen damals bekannten Kurvenformen ohne Einführung neuer Parameter entwickeln kann; eine Kurve also, deren mathematische Gleichung die Gleichungen aller speziellen Kurven mitenthält, und die zu letzteren einfacheren Gleichungen durch Reduktion der Variablen und Konstanten führt. Auch in diesem Falle hat der Verfasser damals wahrscheinlich in den Augen mancher Fachgenossen zu weit vorausgegriffen. Ja noch heute (1943) kann man lesen (siehe den Schluß vorliegender Arbeit), daß

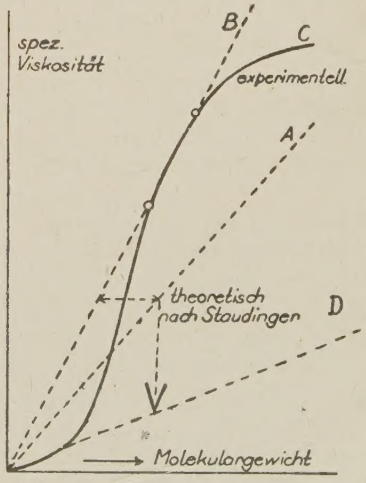


Fig. 1

*) Die Korrektur dieses Beitrags letzter Hand wurde von Prof. Dr. Wo. Ostwald noch während seiner Krankheit selbst gelesen.

[1]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, 2. Auflage (Dresden 1911), 219.

[2]) E. A. Hauser und D. S. le Beau, Kolloid-Z. **91**, 283 (1939); A. von Buzágh und E. Erenyi, ibidem **91**, 283 (1940)

[3]) Wo. Ostwald und R. Riedel, Kolloid-Z. **70**, 67 (1935). Die Messungen wurden von H. Erbring in unabhängigen Versuchen bestätigt.

[4]) Siehe die Zusammenfassung bei W. Philippoff, Viskosität der Kolloide (Dresden 1942), 138, 217.

[5]) Wo. Ostwald und R. Riedel, l. c. (1935); Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **82**, 226 (1938).

Kolloid-Z. 683

Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

für die in Fig. 1 dargestellte Funktion „bekanntlich nirgends im ganzen makromolekularen Bereich ein experimenteller Beleg gefunden wurde". Es erscheint also an der Zeit, die speziellere Frage nach der Form bzw. den Formen des ansteigenden Astes der allgemeinen Maximumkurve nochmals zu prüfen, unter Heranziehung besonders der Lösungen eukolloider Stoffe.

Ein weiterer Grund hierfür besteht in der Fülle des experimentellen Materials, das sich in den letzten 10 Jahren zur Prüfung dieser Beziehung speziell auf dem Gebiete der Eukolloidsole angehäuft hat. Die Beschaffung eines ungewöhnlich großen experimentellen Materials bleibt ein unbestreitbares Verdienst insbesondere H. Staudingers und seiner Schule, mag auch die Deutung und Auswertung dieses Materials in der Hand anderer Autoren zu Schlüssen führen, die mit denen dieses Autors selbst nicht immer übereinstimmen.

2. Freilich ist der Gesichtspunkt, von dem aus der Kolloidchemiker das Problem Viskosität und Teilchengröße betrachtet, wesentlich verschieden von demjenigen mancher (nicht aller) Fachgenossen, die z. B. vom Standpunkt der organischen Chemie mit dem gleichen Material arbeiten. Der Kolloidchemiker schließt sich nicht der Illusion an, daß es möglich sei, allein aus der Kenntnis der chemischen Konstitution eines Teilchens seinen Einfluß auf die Viskosität der betreffenden Lösung voraussagen zu können, zu der diese Teilchen erst aufgelöst werden müssen, um einen viskosimetrischen Effekt überhaupt zu ermöglichen. Die Vorstellung von einer „absoluten Viskosität der Moleküle", wie sie von der anderen Seite wiederholt herangezogen worden ist, also einer dem Molekül selbst eigenen, durch seine Konstitution bedingten „Molekül-Viskosität", erscheint dem Kolloidchemiker nicht verständlich. Erst das disperse System, das Sol oder die Lösung, fließt, nicht das einzelne Teilchen, und an der Änderung der Fließkonstanten einer Flüssigkeit durch Auflösung eines zweiten Stoffes in ihr ist das Lösungsmittel ganz genau so beteiligt wie der gelöste Stoff.

Der Kolloidchemiker betrachtet die Viskosimetrie auch nicht nur als Methode zur Ermittlung irgendwelcher Eigenschaften der Teilchen, eine Methode, die wie viele andere physikalisch-chemische Methoden am besten in möglichst großer Verdünnung arbeitet. Gewiß freut sich auch der Kolloidchemiker, wenn mit dem klassischen Kolloidoskop z. B. auch Konstitutionsbestimmungen versucht werden. Aber in erster Linie ist für den Kolloidchemiker die Viskosität der Kolloide ein überaus wichtiges eigenes Erscheinungsgebiet, das er unabhängig davon zu erforschen sucht, ob aus den objektiv gewonnenen Gesetzmäßigkeiten z. B. auch eine Anwendbarkeit auf Konstitutionsprobleme herauskommt. Weder Wissenschaft noch Technik können sich auf möglichst verdünnte Lösungen beschränken, und eine Extrapolation auf höhere Konzentrationen oder gar auf die technisch wichtigsten Zustandsformen, auf die Gele, ist bei kolloiden Lösungen wegen der großen Steilheit vieler Konzentrationsfunktionen und der Möglichkeit ihres „Schneidens" noch viel gefährlicher als bei molekulardispersen Systemen. Man beachte, daß ganze große Kapitel der Kolloidchemie wie Strukturviskosität, Gelatinierung, Thixotropie, Quellung, Synärese usw. erst in konzentrierteren Systemen aufzutreten beginnen, wobei unter konzentriert natürlich nicht Gewichts-, sondern räumliche bzw. Wirkungsbereichs-Konzentrationen zu verstehen sind, wie diese schon seit langem (z. B. von S. Odén) im hydrodynamischen Sinne definiert und in die Kolloidchemie eingeführt worden sind.

Der Verfasser sieht also seine Aufgabe zunächst in der rein induktiven Feststellung der experimentellen Funktionen zwischen Viskosität und Teilchengröße, wie sie sich bei theoretisch unbeeinflußter Sichtung und Prüfung des neueren Versuchsmaterials ergeben. Es wird sich bei dieser Prüfung automatisch zeigen, ob oder inwieweit die für den ansteigenden Ast 1935 angegebene *S*-Kurve zutrifft oder nicht.

3. Von Wichtigkeit ist dabei die Frage nach der Zuverlässigkeit der Methoden zur Bestimmung von Teilchengrößen bzw. Teilchengewichten. Denn zur Prüfung der fraglichen Funktion muß ja die Teilchengröße mit irgendeiner anderen, von der Viskosimetrie möglichst unabhängigen Methode bestimmt werden. Es gibt bekanntlich zahlreiche Möglichkeiten einer Dispersoidanalyse, von denen Endgruppenbestimmung, Kryoskopie, Ebullioskopie, Dampfdruckmessung, osmotischer Druck, Diffusion, Ultrazentrifugierung und Strömungsdoppelbrechung für die Teilchengrößenbestimmung in Eukolloidsolen besonders wichtig und viel benutzt sind. Bei größeren Teilchen versagen aus bekannten Gründen die klassischen physikalisch-chemischen Methoden, so daß die später genannten um so wichtiger werden, je gröber und größer das Dispersitätsgebiet ist, das untersucht werden soll. Auf die verhältnismäßig günstigen Möglichkeiten der heute besonders viel benutzten osmotischen Methode hat der Verfasser bereits 1918 nachdrücklich hingewiesen[6]) und 1929 das Limes-Verfahren angegeben[7]), das

[6]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **23**, 68 (1918).
[7]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **49**, 60 (1929); W. Haller, ibidem 74.

bekanntlich auch von der Freiburger Schule vielfach angewandt wird. Die in den folgenden Figuren auftretenden Molekulargewichte bzw. durchschnittlichen Polymerisationsgrade sind daher in der Mehrzahl osmotisch bestimmte. In anderen Fällen wird die Methode der Teilchengrößenbestimmung im Text angegeben werden. Es ist dies um so notwendiger, als die Anwendung verschiedener Methoden auf ein und dieselbe Reihe von Lösungen bekanntlich keineswegs immer dieselben Werte ergibt[8]).

Bis auf die chemischen Methoden z. B. der Endgruppenbestimmung, Titration usw. sind bekanntlich alle anderen Methoden physikalische Methoden. Denn für Kryoskopie, Diffusion, Osmose, z. B. ist es gleichgültig, ob die Teilchen, deren Anzahl pro Liter unabhängig von ihrer Größe den betreffenden Effekt quantitativ kennzeichnet, mit Haupt- oder Nebenvalenzen zusammengehalten werden. Desgleichen kann die Ultrazentrifugierung und die Methodik der Strömungsdoppelbrechung nicht zwischen eukolloiden und anderen, durch schwächere Kräfte zusammengehaltene Teilchen unterscheiden, ebensowenig wie die Viskosimetrie selbst. Differenzen zwischen den Ergebnissen chemischer und den genannten Methoden sind daher besonders leicht zu erwarten. Da wie gesagt, auch für die Viskositätserhöhung die physikalischen Eigenschaften des Teilchens (Volum, Gestalt, hydrodnamischer Wirkungsbereich) in letzter Linie maßgebend sind — so sicher z. B. chemische Kräfte ihrerseits für einen Teil der Solvatation, also des Volums, verantwortlich gemacht werden müssen — , so sind die genannten physikalischen Methoden auch für das uns interessierende Problem besonders wichtig.

Daß bei polydispersen Systemen der Begriff des durchschnittlichen Molekulargewichtes ein vieldeutiger ist, sei außerdem noch hervorgehoben[9]).

Ebenfalls nötig erscheint ein Hinweis auf die Definition des im folgenden benutzten Viskositätsbegriffes. Bei der Aufstellung der zu Anfang genannten allgemeinen Maximumfunktion hat der Verfasser sich nicht auf irgendeine der möglichen Definitionen festgelegt. Der Satz gilt für absolute wie relative Viskositäten. Im folgenden soll in üblicher Weise die relative Viskositätserhöhung eines gegebenen Lösungsmittels, dividiert durch die Konzentration, also $(\eta_{rel}-1)/c$ vorwiegend benutzt werden. Wenn möglich, soll auch der Limes-Wert bei $c \to 0$ herangezogen werden, wie ihn die Freiburger Schule in engster Analogie zu dem vom Verfasser vorgeschlagenen Limes-Verfahren bei der osmotischen Methode ebenfalls vielfach benutzt. Es wird sich freilich zeigen (siehe Abschnitt 4), daß man mit der Staudingerschen Viskositätserhöhung nicht auskommt, sondern daß auch Viskotitätserniedrigungen auftreten können und für die hier behandelte Frage nach der allgemeinen Form der Funktion Viskosität/Teilchengröße ebenfalls sehr wichtig sind.

Man kann ferner die Frage stellen, ob die üblicher Weise benutzten Konzentrationsbegriffe (g/ccm, g/g) für die Behandlung der schließlich doch hydrodynamischen Viskositätsprobleme die zweckmäßigsten sind. Im Sinne der Mehrzahl der hydrodynamischen Viskositätstheorien wäre die Definition c_v = ccm/ccm vorzuziehen, da bekanntlich nicht das Teilchengewicht, sondern sein Volum eingeht. Nur bei Konstanz der Dichte in Dispersoidserien ist g proportional v. Desgleichen wäre es interessant, viskosimetrische Zahlen auch einmal bezogen auf c_n = Teilchenzahl/Volum, also in Loschmidtschen Konzentrationen darzustellen, wie sie in der Kinetik disperser Systeme durch v. Smoluchowski und Einstein mit so großem Erfolge eingeführt wurden. Alle Theorien der Viskosität, in denen die Brownsche Bewegung der Teilchen berücksichtigt werden, müssen an irgendeiner Stelle auch von c_n Gebrauch machen. Aber auch bei der Darstellung experimenteller Versuchsreihen würde die Verwendung von c_n interessante Verhältnisse ergeben. Bekanntlich fand E. Husemann (s. w. u.) eine Konstanz der relativen Viskosität von Glykogenlösungen über ein Gebiet von Teilchengrößen, die im Verhältnis von 1:75 variierten. Gemessen wurde stets in 1proz. Lösung. Es war also in der gröber dispersen Lösung nur $^1/_{75}$ der Teilchenzahl pro Volumeinheit vorhanden als in der höchst dispersen. Bei Bezugnahme auf c_n würde sich natürlich eine ganz andere Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße ergeben.

Für den vorliegenden Zweck, die Feststellung der allgemeinen Form der fraglichen Funktion, genügt die Kennzeichnung der Viskosität durch die Definitionen η_{sp}/c und $\lim \eta_{sp}/c$.

4. Die Frage nach der allgemeinsten Form Viskositäts/Teilchengröße-Beziehung soll im folgenden besonders auf Grund graphischer Darstellungen des Zahlenmaterials erörtert werden. Über diese bei anderen kolloidchemischen Erörterungen selbstverständliche Darstellungsform ist indessen im vorliegenden Fall noch einiges vorauszuschicken.

[8]) Vgl. z. B. M. Ulmann, Molekülgrößenbestimmungen hochpolymerer Stoffe (Dresden und Leipzig 1936), sowie W. Philippoff, Buch, 347 ff. Oder in einer neueren Arbeit: H. Staudinger, Kunststoffe 33, 202, Tab. V. (1943); ferner weiter unten Fig. 28.

[9]) Näheres siehe z. B. W. Philippoff, Buch, 330 ff.

Man pflegt die fraglichen Funktionen als stetige (gerade oder gekrümmte) Kurven darzustellen, und auch die verschiedenen Gleichungen im Schrifttum für diese Funktion setzen eine stetige Variabilität der beiden Größen voraus. Bei physikalisch-chemischen Kolloiden, deren Teilchen Kriställchen, Tröpfchen, Bläschen, Aggregate usw. sind, ist eine solche stetige Variation der Teilchengröße theoretisch und oft auch praktisch möglich. Die Unstetigkeit kann gegebenenfalls nicht mehr als ein Atom oder ein Mikromolekül ausmachen. Bei Eukolloiden finden wir dagegen sprungweise Variationen der Teilchengrößen, z. B. bei den Polymerhomologen, deren Größe sich definitionsgemäß nur unstetig von Glied zu Glied um ganze Atomgruppen ändert. Streng genommen müßten diese Kurven also als Treppenkurven gezeichnet werden, etwa wie dies Fig. 2 andeutet. Im Gebiete großer Polymerisationsgrade macht diese Unstetigkeit nichts mehr aus. Wichtig wird sie erst im Gebiete kleinster Teilchengrößen, und insbesondere für die Frage nach dem Anfangspunkt einer η_{sp}/c—*DP*-Kurve.

Wie Fig. 2 obere Hälfte zeigt, geht eine solche für ein Eukolloidsol geltende Kurve streng nicht in den Koordinatenanfangspunkt (*KAP*) hinein, sondern hört „im freien Felde" auf. Man betrachte in der folgenden Fig. 3 nach W. Philippoff[10]) die Kurve für die homologe Fettsäurereihe, die mit dem letzten Glied, der Ameisensäure, abbricht. Denn die Lösung der kleinsten

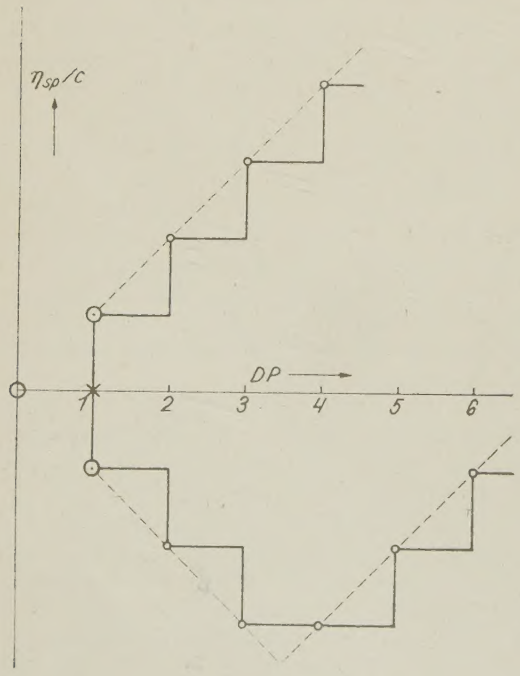


Fig. 2

[10]) W. Philippoff, Buch, 439, Fig. 216.

möglichen Molekülart (eventuell der Grundmoleküle) hat natürlich einen endlichen η_{sp}/c-Wert. Immerhin kann dieser Sprung bei Betrachtung eines größeren Dispersitätsgebietes vernachlässigt werden, und eine Extrapolation bis in den *KAP* wird hier wohl von allen Fachgenossen als zulässig angesehen werden. In Schrifttum wird diese Verlängerung ohne weiteres vorgenommen.

Nicht erörtert wurde aber im Schrifttum bisher die andere ebenso wichtige Möglichkeit, daß durch die Auflösung eines Eukolloids bzw. seiner niedrigmolekularen Glieder statt einer Viskositätserhöhung eine Viskositätserniedrigung hervorgerufen werden kann, wie die untere Hälfte in Fig. 2 veranschaulicht. Daß durch Auflösung auch fester organischer Stoffe in Flüssigkeiten Viskositätserniedrigungen auftreten können, scheint merkwürdig wenig bekannt zu sein, obschon z. B. die Lösungen von Naphthalin in höheren Alkoholen bequem zugängliche experimentelle Beispiele darstellen[11]). Es sind also im Anfangsgebiet der Kurven auch negative Äste zunächst einmal theoretisch durchaus möglich.

Aber auch die experimentellen Ergebnisse führen zweifellos mitunter zu negativen Anfangsästen, obschon anscheinend diese Konsequenz bisher unbeachtet geblieben ist. Man betrachte Fig. 3 nach Philippoff, in der eine Sammlung der „besten" linearen Funktionen zusammengestellt ist. Nur eine einzige dieser Geraden trifft bei Verlängerung den *KAP*, und diese Versuchsreihe hat sich bei nochmaliger Untersuchung nicht gut reproduzieren lassen[12]). Alle anderen Kurven schneiden bei geradliniger oder auch sinngemäß gekrümmter Extrapolation die Ordinaten- oder Abszissenachse. Bei scheinbarem Schneiden der Ordinate kann natürlich noch ein gekrümmter Anfangsast bis in den *KAP* gezogen werden. Wir werden weiter unten alle Übergänge in der Steilheit solcher Kurven finden.

[11]) Nach unveröffentlichten Messungen des Verf. aus dem Jahre 1903 in Berkeley Cal. Neuere Messungen von Frl. Th. Knoblauch, die auf die Bitte des Verf. unternommen wurden, bestätigten den Befund und ergaben u. a. folgende Zahlen: 1 proz. Lösungen von Naphthalin bei 20° zeigten in Isopropylalkohol $\Delta = -1$ Proz., in Isobutylalkohol $\Delta = -3{,}1$ Proz., in Amylalkohol (furfurolfrei) $\Delta = -3{,}1$ Proz., bei Sättigung in letzterem Lösungsmittel Δ ca. $-7{,}8$ Proz. Erheblich größer sind die Verflüssigungen bei Heptyl- und Oktylalkohol, in denen auch die Löslichkeit des Naphthalins stark zunimmt: Heptylalkohol (normal) + 5 Proz. Naphth. $\Delta = -8{,}7$ Proz., bei 10 Proz. $= -13{,}3$ Proz., bei 15 Proz. (annähernd gesättigt) $= -17{,}5$ Proz.; Oktylalkohol (sekundär): 10 Proz. Naphth. $\Delta = -19{,}9$ Proz.; 15 Proz. (annähernd gesättigt) $= -21{,}1$ Proz. Die Prozentzahlen beziehen sich auf Durchflußzeiten.

[12]) Vgl. W. Philippoff, Buch, 345.

Bei den anderen ist aber ein Durchschneiden der Abszisse und das Auftreten eines im Negativen verlaufenden gekrümmten Anfangsastes, der seinerseits in den *KAP* einmündet, unvermeidlich. Man betrachte z. B. die Kurven für Paraffine und Nitrile in CCl_4, oder für Amine in C_6H_6, die bei Molekülen von 12 C, also noch nicht bei den kleinstmöglichen Gliedern der Reihe aufhören. In der Tat weist schon W. Philippoff (l. c., S. 342) darauf hin, daß z. B. in der Paraffinreihe die unteren nicht gemessenen flüssigen Glieder eine Viskosität besitzen, die unterhalb derjenigen des Lösungsmittels liegt, wobei die gasförmigen Paraffine noch gar nicht erwähnt werden.

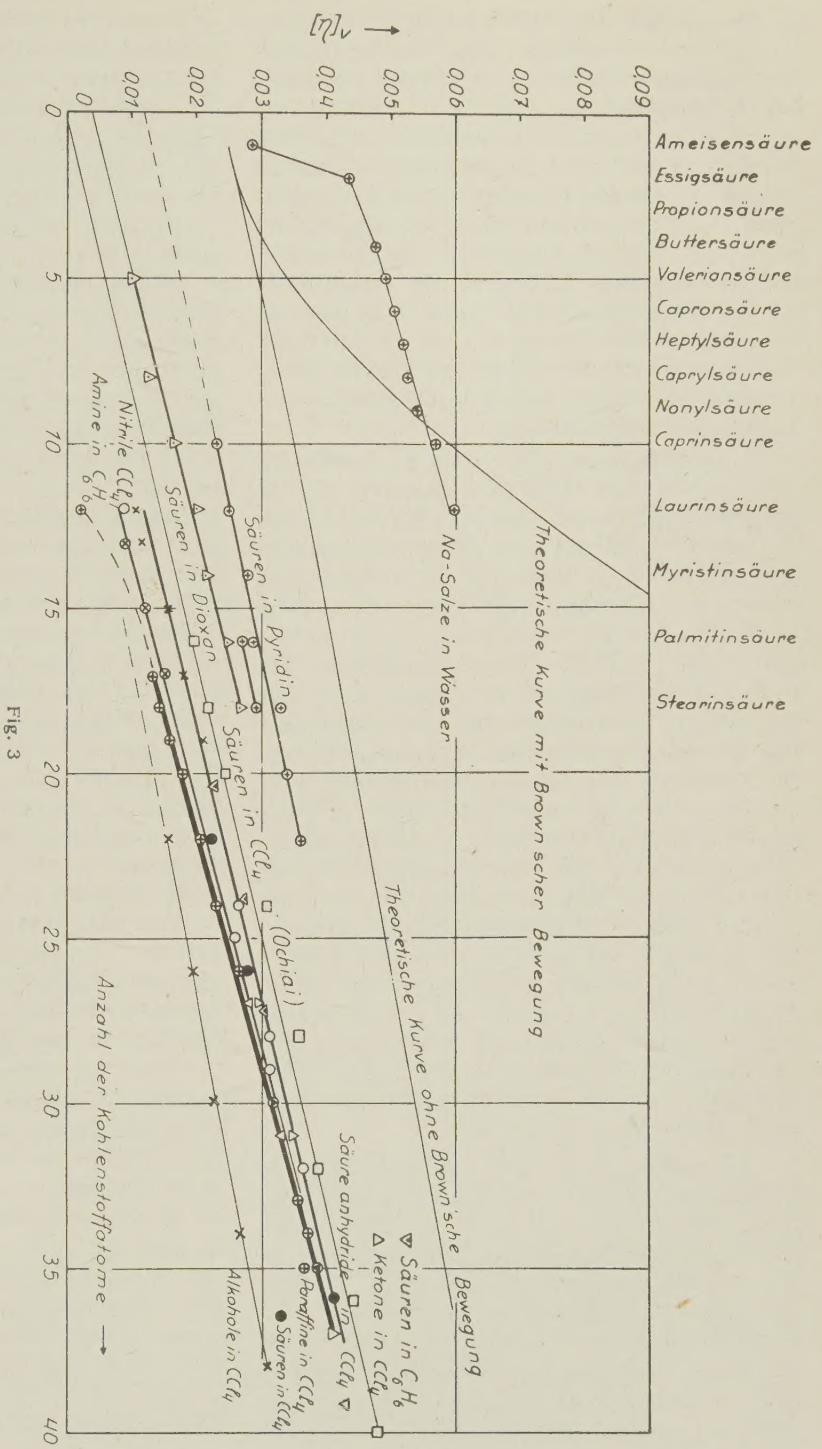


Fig. 3

Nach H. Staudinger[13]) gilt das lineare „Viskositätsgesetz nur dann, wenn die absolute Viskosität des gelösten Stoffes im Verhältnis zu der absoluten Viskosität des Lösungsmittels unendlich groß ist", eine Forderung, die als nicht realisierbar eigentlich die experimentelle Gültigkeit dieses Gesetzes von vornherein ausschließen sollte. In neuerer Zeit wird von Staudinger nur ein Verhältnis von etwa 10:1 gefordert, wobei allerdings der Begriff der „absoluten Viskosität des gelösten Stoffes" bzw. der „absoluten Viskosität der Moleküle" dem Verfasser noch immer unverständlich bleibt. Gemeint ist hier vielleicht die Forderung, daß die η_{sp}/c-Werte nicht nur stets positiv, sondern auch absolut möglichst groß sein sollen, was durch die Auswahl „passender" Lösungsmittel zu erreichen wäre. Vom Standpunkt des Physikochemikers, also auch des Kolloidchemikers, erscheinen Lösungsmittel ebenso interessant, in denen η_{sp}/c nicht nur klein oder = 0 wird, sondern in denen die kleineren Moleküle statt einer Erhöhung eine Erniedrigung der Lösungsmittelviskosität ergeben.

Der Auflösungs- oder Dispergierungsvorgang bedeutet keineswegs nur eine Zerteilung des

[13]) Siehe z. B. H. Staudinger, **68**, 717 (1933), oder in neuerer Zeit: H. Staudinger und K. Eder, J. prakt. Chem. **159**, 59 (1941).

gelösten Stoffes einschließlich aller bisher schon immer betonten Konsequenzen für das gelöste Teilchen wie z. B. seiner variablen Solvatation. Das Auflösen bedeutet ebenso oft eine Änderung des *LM*, z. B. seine Desassoziation, in jedem Fall aber einen Einbau der dispergierten Teilchen in das kinetisch-statistische Flüssigkeitsgitter, zumal im Falle stabiler Eukolloidsole. Es ist theoretisch möglich, daß ein und dieselbe Eukolloidserie in verschiedenen *LM* sehr verschiedene Kurven ergibt (wofür weiter unten Beispiele zu finden sind), und daß man durch systematische Variation des *LM* aus völlig im positiven Gebiet verlaufenden Kurven solche mit negativen Anfangsästen entwickeln kann.

5. Voranstehende Erörterungen bezogen sich insbesondere auf den Anfangspunkt der zu behandelnden Kurven. Aber auch der Endpunkt der Kurven erfordert eine kurze Besprechung. Ersichtlicher Weise werden in der Mehrzahl der Fälle aus experimentellen, z. B. präparativen Gründen nur Bruchstücke aus dem ganzen theoretisch möglichen Dispersitätsgebiet zur Untersuchung gelangen. Theoretisch sollte sich das Gebiet, für welches eine charakteristische Kurve aufgenommen werden soll aber erstrecken zwischen dem Grundmolekül und beliebig grobdispersen, ja sogar mikroskopischen Teilchen. Denn wie etwa der Diamant zeigt, gibt es Hauptvalenzgitter sogar von makroskopischen Dimensionen, und zweifellos würden auch noch bei anderen Hauptvalenzverbindungen Riesenmoleküle dargestellt werden können, wenn auf diesen Punkt hin präparativ gearbeitet werden würde. Es geschieht dies oft darum nicht, weil derartig hochmolekulare Stoffe „unlöslich" werden und sich daher den üblichen Untersuchungsmethoden und im besonderen einer viskosimetrischen Untersuchung zu entziehen scheinen.

Abgesehen davon, daß das Auffinden von Lösungsmitteln und besonders Lösungsmittelgemischen für die Auflösung hochmolekularer Eukolloide eine Aufgabe ist, die besonders in der Kunststofftechnik dauernd neue zum Teil überraschende Erfolge bringt und daher systematisch weitergetrieben werden sollte, ist der Verfasser der Meinung, daß auch „unlösliche" Eukolloide bzw. ihre Dispersionen sehr wohl viskosimetrisch untersucht werden können. Wenn ein Riesenmolekül, also eine Hauptvalenzverbindung, mechanisch oder durch Ultraschall zertrümmert wird, so entstehen entsprechend der heute üblichen chemischen Definition des Moleküls ebenfalls wieder nur Moleküle. Ein Diamantsol[14]) wäre von diesem chemischen Standpunkt aus ebenfalls eine „molekulare" Zerteilung. Die Teilchengröße solcher Dispersionen könnte genau so osmotisch, durch Diffusion, Ultrazentrifugierung usw. festgelegt werden wie bei Solen, die durch spontane Auflösung entstanden sind. Statt auf dem Dispersionswege könnten grobe Eukolloidsole mindestens theoretisch auch auf dem Kondensationswege „in Suspension" hergestellt werden, indem man analog wie bei der Herstellung eines Goldsols von einer molekulardispersen Lösung der Ausgangskomponenten ausgeht, und diese in Lösung bis zur dispersen Niederschlagsbildung polymerisiert. Eine solche Polykondensation „in Lösung", also eine Art verfeinerter „Emulsionspolymerisation", ist bekanntlich von W. H. Carothers[15]) im Falle der Polyamide durch Kondensation in phenolischer Lösung vorgenommen worden, und es liegt kein Grund vor, nicht gleich diese phenolischen Reaktionsgemische zu osmometrieren und zu viskosimetrieren. Wenn aber z. B. Polystyrolmoleküle vom *MG* 600000 nach H. Staudinger[16]) zu einem Betrag von 39 Proz. schon „zerbrechen", falls man sie „häufig durch eine feine Düse preßt" (wobei ein oxydativer Abbau nicht auftritt), so kann man auf diesem Wege zweifellos den Anschluß zwischen grobdispersem und kolloidem Gebiet herstellen. Die Erschließung des Gebietes grobdisperser Eukolloide erscheint dem Verfasser also keineswegs so hoffnungslos, wie sich das im Schrifttum zu äußern pflegt. Im Gegenteil würde sich bei einer Erweiterung des Untersuchungsgebietes in dieser Richtung wieder ein besonders interessanter Anschluß an die Viskosimetrie der physikalisch-chemischen Kolloide[17]) ergeben. Man denke an die Viskosimetrie der Gummigutt-, Quarz- und Bentonit-Suspensionen.

Eine grobdisperse Suspension besitzt in großer Verdünnung (also bei $\lim c \to 0$) zweifellos einen sehr kleinen η_{sp}/c-Wert, und die bekannten Versuche von S. Odén an Schwefelsolen sowie die systematischen, oben zitierten Messungen an Quarz- und Bentonitsolen zeigen, daß η_{sp}/c in diesem Gebiete zunimmt mit abnehmender Teilchengröße, also umgekehrt wie es im Gebiet der Eukolloide bisher die Regel zu sein scheint. Dieser entgegengesetzte Verlauf der beiden Äste ist nicht eine „Unklarheit", sondern eine experimentelle Tatsache. Wir kommen auf diesen Punkt weiter unten, Abschnitt 10, nochmals

[14]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 96, 320 (1941).

[15]) Siehe den Sammelbericht von W. Scheele, Kolloid-Z. 98, 235 (1942).

[16]) Z. B. H. Staudinger, Buch, 211. Organ. Kolloidchemie, 2. Auflage (Braunschweig 1941), 42.

[17]) Eine Einteilung in physikalische, physikalisch-chemische und chemische Kolloide (= Eukolloide) ist vom Verf. schon vor vielen Jahren vorgeschlagen worden; vgl. z. B. St. v. Przylecki, Kolloid-Z. 79, 129 (1937). Beispiele wären: Aerosole, Goldsole, Polystyrolsole.

zurück. Hier interessiert uns zunächst nur der aufsteigende Ast der allgemeinen Maximumkurve und besonders die Frage, wie das Endstück der Kurve bei größeren Teilchen aussieht.

Der Verfasser formuliert hier das Postulat, daß der Endast der ansteigenden η_{sp}/c—*DP*-Kurve, wenn nicht horizontal, dann jedoch nur zur Abszisse gekrümmt verlaufen kann. Ein geradliniger oder gar zur Ordinate gekrümmter Ast kann niemals das Endstück des aufsteigenden Astes sein. Hören experimentell gemessene Kurven mit einem Endstück letzterer Art auf, so zeigen sie an, daß nur ein Bruchteil des ganzen Dispersitätsgebietes zur Untersuchung gelangte, und daß das Gebiet mittlerer[18]) Teilchengrößen noch nicht mit untersucht wurde.

Die Begründung dieses Postulats ergibt sich schon aus voranstehenden Ausführungen. Nur kurz sei nochmals hervorgehoben, daß lim η_{sp}/c bei $c \to 0$ auch beim höchstmolekularen Eukolloidsol niemals ∞ werden kann und daß schon aus diesem Grund kein Endstück einer hierhergehörigen Kurve beliebig weit in der Richtung der η_{sp}/c-Achse verlängert werden darf.

Mit diesem Postulat steht der Verfasser übrigens in Übereinstimmung mit H. Staudinger, der seit langem und wiederholt hervorgehoben hat[19]), daß die η_{sp}/c—*DP*-Kurven sich bei den höchsten Gliedern in der Regel zur Abszisse zu krümmen pflegen, d. h. daß die viskosimetrisch extrapolierten Molekulargewichte hier in der Regel zu klein ausfallen.

Wir werden daher im folgenden alle Kurven als Bruchstücke betrachten, deren Endäste nicht zur Abszisse gekrümmt oder horizontal auslaufen.

II. Die experimentellen Funktionen zwischen Viskosität und Teilchengröße bei Eukolloidsolen und ihre Ordnung.

6. Im folgenden wird aus dem Schrifttum besonders der letzten Jahre eine größere Reihe von Kurven vorgeführt, möglichst solchen, bei denen rechnerische Korrekturen auf Grund irgendwelcher theoretischer Annahmen durch die Autoren nicht vorgenommen wurden. Die Kurven werden in einer gewissen Ordnung vorgeführt. Zunächst werden die allereinfachsten Fälle gezeigt, die beschrieben worden sind in der Annahme, daß sie als Beispiele für allgemein gültige Funktionen aufgefaßt werden könnten (Abschnitt A). Da sich herausstellen wird, daß eine solche allgemeine Gültigkeit nicht besteht, wird zunächst auf die vom Verfasser 1935 aufgestellte *S*-Funktion zurückgegriffen, und untersucht, wieweit diese die Mannigfaltigkeit der experimentell gefundenen Kurven einzuschließen vermag (Abschnitt B). Es wird schließlich in einem dritten Abschnitt C eine noch allgemeinere Funktion aufgestellt werden, um auch noch Kurvenformen, die erst in den letzten Jahren aufgefunden bzw. heute nicht mehr als Anomalien bezeichnet werden können, aufzufangen und einzuordnen.

A. Die einfachsten Funktionen zwischen Viskosität und Teilchengröße.

7. Der denkbar einfachste Fall einer Funktion zwischen η_{sp}/c und der Teilchengröße wäre offenbar die Unabhängigkeit ersterer Größe von der zweiten. Es ist dies eine Folgerung, welche sich aus der hydrodynamischen Ableitung der bekannten Einsteinschen Formel ergibt, die nur kugelförmige Teilchen berücksichtigt. Spätere Theorien z. B. von R. Eisenschitz (1932), W. Kuhn (1936), A. Peterlin (1938)[20]) usw., welche auch nichtkugelige Teilchen einschließen, ergeben Abhängigkeiten höheren Grades. Bei mikroskopischen, d. h. grobdispersen Gummigutt-Suspensionen hat bekanntlich R. Bancelin die Einsteinsche Folgerung, wenigstens in indirekter Form bestätigt, während sie für Quarz- und Bentonitsuspensionen ebenso eindeutig nicht gilt (A. v. Buzagh, E. A. Hauser, l. c.).

Bei Eukolloiden hat nun anscheinend E. Husemann[21]) bei den Produkten der hydrolytischen Spaltung des Glykogens einen entsprechenden Fall gefunden. In einem Bereiche der osmotischen Molekulargewichte zwischen 20300 und 1530000, also zwischen 1:75, blieb η_{sp}/c konstant, wie Kurve A in Fig. 4 zeigt. Die kleinste untersuchte Molekülgröße entsprach allerdings noch immer einem *DP* von 127. Bis herab zu den „Grundmolekülen", den einfachen Zuckern, klafft also noch eine Lücke von 127 Gliedern, und zwar gerade in dem besonders interessanten Gebiete des Anfangsastes. η_{sp}/c für den horizontalen Ast betrug $\sim$0,0083; bei Zuckern ist der entsprechende Wert $\sim$0,0027[22]). Dieser Wert ist in Fig. 4 mit eingezeichnet worden, und es ergibt sich zwangsläufig, daß die horizontale Gerade im Gebiete noch kleinerer Teilchen eine Krümmung nach unten erfahren muß, etwa von der in Fig. 4 angedeuteten Form[23]).

[18]) Der Begriff „mittlere Teilchengröße" ist natürlich ein relativer und kann bei verschiedenen Eukolloidsolen bei ganz verschiedenen absoluten Teilchengrößen liegen.

[19]) Siehe z. B. schon H. Staudinger und E. Trommsdorf, Liebigs Ann. Chem. **502**, 213 (1933).

[20]) Schrifttum siehe W. Philippoff, Buch, 414ff.

[21]) E. Husemann, J. prakt. Chem. **158**, 167 (1941).

[22]) Siehe H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, 2. Auflage (Braunschweig 1941), 68.

[23]) Die letzten Zahlen von E. Husemann sind 0,0081 und 0,0078; letztere Zahl ist die kleinste der ganzen umfangreichen Versuchsreihe.

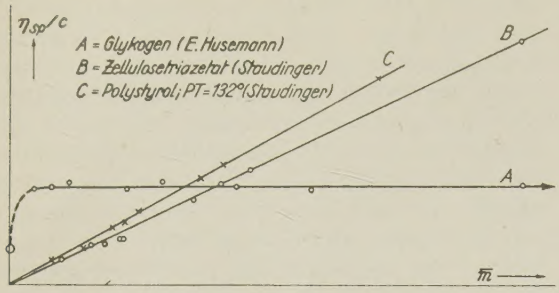


Fig. 4

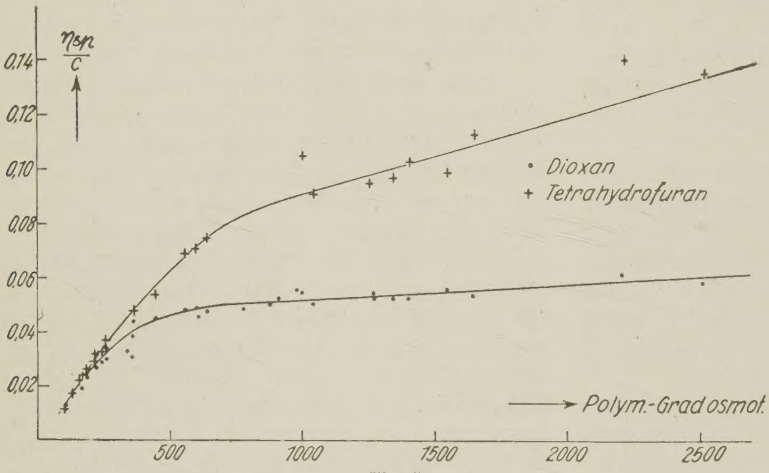


Fig. 5

Mit der Einzeichnung des gekrümmten Anfangsastes verliert aber diese Kurve ihre Sonderstellung. Denn Fig. 5 zeigt z. B. eine Polyvinylchlorid-Kurve nach Versuchen von Staudinger und Schneiders, gezeichnet von W. Philippoff[24]), bei der der Anfangsast experimentell mit erfaßt worden ist, und die ebenfalls einen ausgesprochen entwickelten, fast horizontalen Ast besitzt. Weitere Beispiele dieser Art finden sich weiter unten.

Die bekannte Deutung der Glykogen-Kurve (Vorliegen von weitgehend kugelförmigen Teilchen) wird durch voranstehende Betrachtung etwas unsicher. Der Verfasser bezweifelt nicht, daß noch andere Gründe für die Annahme annähernd kugelförmiger Teilchen sprechen. Nur genügt das Auftreten eines stark entwickelten horizontalen Astes allein nicht zu dieser Schlußfolgerung, wie das Verhalten des gewiß nicht kugelförmigen Polyvinylchlorids zeigt. Oder aber man müßte die Annahme machen, daß in solchen Fällen (einschließlich des Glykogens) die niedrigen Glieder nichtkugelförmige Teilchen besitzen und daß die Kugelform sich erst bei den höheren Gliedern ausbildet. Hierüber könnten Ultrazentrifugierung und Strömungsdoppelbrechung vielleicht entscheiden.

[24]) W. Philippoff, Buch, 358, Fig. 226.

8. Die nächsteinfachste Beziehung zwischen Viskosität und Teilchengröße wäre einfache Proportionalität zwischen beiden Größen. Bereits im Jahre 1878 stellten R. Pribram und A. Handl im Gebiete niedrigmolekularer Flüssigkeiten den Satz auf, „daß bei homologen Reihen die Reibung proportional dem Molekulargewicht zunimmt“[25]). Die Entwicklung der Wissenschaft hat gezeigt, daß diese einfache Funktion nur für Ausnahmefälle gilt. Im Jahre 1932 stellte für das Dispersitätsgebiet der Eukolloidsole H. Staudinger sein entsprechendes „allgemeines Viskositätsgesetz“ auf. Wie auch der Verfasser betont hat, gibt es zweifellos Fälle, in denen bei Eukolloiden variierender Teilchengröße die Staudingersche lineare Beziehung in ziemlicher Annäherung zutrifft. In Fig. 4 sind zwei solche Fälle eingezeichnet worden, die von Staudinger selbst als besonders gute Beispiele hervorgehoben wurden[26]). In bezug auf eine allgemeinere Geltung hat aber die Staudingersche Beziehung inzwischen das gleiche Schicksal erfahren wie diejenige von Pribram und Handl.

Nach Staudinger selbst gilt die Beziehung nicht für die Lösungen folgender Eukolloide[27])

Polyvinylalkohole, Polyvinylchloride, Polyvinylazetate, Polyakrylester, Polymethakrylester, Polyoxyundekansäureester (Super-Polyester), Kautschuk und seine Derivate (Chlor- und Hydrokautschuk), Buna, Polyprene, Polystyrol (mit gewissen Ausnahmen, siehe Fig. 4), Oligosaccharid-Azetate, hemikolloide Zelluloseazetate usw.

Nach K. H. Meyer[28]) kommen hinzu:

Polyprane, Sebazinsäure-Hexandiol-Poly-

[25]) Siehe Wilh. Ostwald, Lehrbuch (2. Auflage I, 556), wo sogar von dem „Gesetz von Pribram und Handl“ gesprochen wird.

[26]) Bei genauerem Hinsehen findet man bei beiden Kurven im Anfangsteil eine kleine Ausbuchtung nach unten. In den k_m-Werten zeigt sich ein entsprechender systematischer Gang, nämlich ein kleines Minimum der Zahlen. Daß es sich hier nicht um zufällige experimentelle Fehler handelt, wird aus den weiteren Ausführungen der Arbeit hervorgehen.

[27]) H. Staudinger und H. Warth, J. prakt. Chem. **155**, 261 (1940); H. Staudinger und Kl. Fischer, ibidem **157**, 78 (1940); H. Staudinger und O. Nuss, ibidem, **157**, 322 (1941). Organische Kolloidchemie, 2. Auflage (Braunschweig 1941), 88, sowie in diesen Arbeiten zitierte frühere Abhandlungen. Desgl. „Die Chemie“ **1943**, 251.

[28]) K. H. Meyer, Kolloid-Z. **95**, 70 (1941); dagegen H. Staudinger, ibidem, **98**, 330 (1942).

ester, Zellulose in Schweizerlösung, Äthylzellulose in Chloroform, Zellulosetriazetat in *m*-Kresol.

Nach E. O. Kramer und F. J. v. Natta[29]): Polyoxyundekansäuren.

Nach A. Matthes[30]): Polyamide, Polymethakrylnitrile (nach Versuchen von W. Kern und H. Fernow), Poly - diisobutyl - hexamethylen - diaminsebazinsäuren (nach Versuchen von Staudinger), Poly-hexandiol-Sebazinsäuren (Staudinger), Polyoxyundekansäuren (Staudinger), letztere drei Substanzen in Chloroform, Polystyrole.

Im viel untersuchten Falle des Polystyrols gibt es je nach Herstellungsbedingungen, Lösungsmittel usw. einmal Versuchsreihen, die der linearen Beziehung annähernd gehorchen (vgl. Fig. 4), neben anderen, bei denen dies keinesfalls zutrifft. Wir werden weiter unten Beispiele letzterer Art vorführen.

Angesichts dieser großen Zahl schon jetzt festgestellter Ausnahmen muß die Auffassung, daß die lineare Beziehung ein allgemeineres Gesetz darstellt, wohl aufgegeben werden, und die 1935 und 1937 vom Verfasser und von damals nur wenigen anderen Fachgenossen wie W. Kuhn und K. H. Meyer in diesem Sinne erhobenen Bedenken haben sich in selten eindeutiger Weise als berechtigt erwiesen.

B. Die *S*-Funktionen zwischen Viskosität und Teilchengröße.

9. Fragt man, wie denn die Kurven aussehen, welche nicht Staudingersche oder Husemannsche Geraden sind, so ergibt sich eine zunächst verwirrend erscheinende Mannigfaltigkeit. Erst bei Anfertigung einer größeren Sammlung solcher experimenteller Kurven und eingehender vergleichender Bearbeitung ergeben sich Ordnungsmöglichkeiten. Es stellen sich zwei allgemeine Grundformen heraus, von denen wir die vom Verfasser 1935 auf Grund des damaligen Wissens abgeleitete *S*-Kurve als Grundform *S* (*S*-Kurve) bezeichnen und zuerst besprechen wollen.

In der schematischen Fig. 6 sind die wichtigsten Abwandlungen der *S*-Form aus der Grundform systematisch entwickelt und vorgeführt worden. Alle Abwandlungen stellen nur Reduktionen der Grundform dar, wie sie mathematisch aus der Gleichung 3. Grades der Grundform durch Variation der Konstantenwerte und

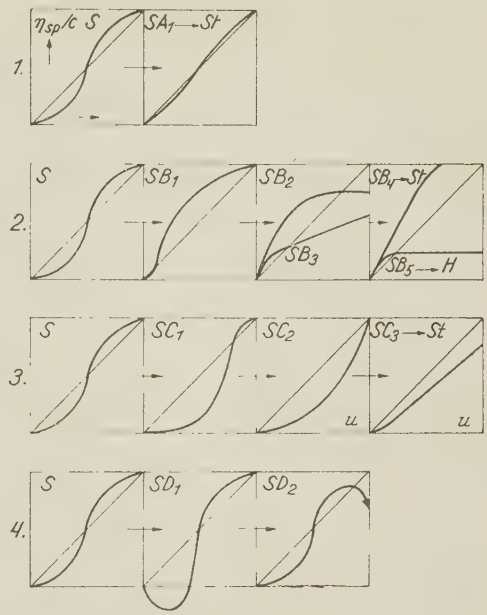


Fig. 6

Reduktion der ursprünglich 3 Variablen auf 2 gewonnen werden. Die Abwandlungen sind also prinzipiell alle in der ursprünglichen *S*-Kurve bzw. in ihrer Gleichung mit enthalten, und stellen keine grundsätzlich neuen Kurventypen dar.

Reihe 1 zeigt den Übergang der *S*-Form in eine Staudingersche Gerade einfach dadurch, daß die beiden Krümmungen der *S*-Kurve praktisch verschwinden. Reihe 2 zeigt das Verschwinden der unteren Krümmung bei zunehmend stärkerer Ausbildung des oberen gekrümmten Astes (SB_1). In SB_2 erhalten wir die durch W. Kuhn, R. Houwink und A. Matthes bekanntgewordene „adsorptionsartige" Funktion, in SB_3 den interessanten Fall einer im Anfangsast stark gekrümmten, dann aber in schräger Richtung praktisch linear auslaufenden Kurve. SB_4 und SB_5 zeigen wieder den stetigen Übergang zu den Geraden von Staudinger und Husemann.

Reihe 3 zeigt die Abwandlung der Grundform in umgekehrtem Sinne, insofern als hier der obere Ast atrophiert (SC_1). SC_2 zeigt eine im untersuchten Gebiet nur konkav zur η_{sp}/c-Achse verlaufende Form, und SC_3 veranschaulicht wieder einen möglichen Übergang zur Staudingerschen Geraden. Die Kurven SC_2 und SC_3 sind entsprechend Abschnitt 5 nur als unvollständige Teilstücke der Gesamtkurve anzusehen.

Besonders interessant ist Reihe 4, in der entsprechend SD_1 der untere Ast in das Gebiet negativer η_{sp}/c-Werte führt, oder bei der umgekehrt (SD_2) der obere Ast eine Krümmung nach unten erfährt, was das Auftreten nicht nur

[29]) E. V. Kraemer und F. J. v. Natta, J. physic. Chem. **36**, 186 (1932); dagegen H. Staudinger und O. Nuss, l. c. Vgl. aber die folgende Arbeit von A. Matthes.

[30]) A. Matthes, J. prakt. Chem. **162**, 245 (1943).

eines endlichen Grenzwertes, sondern eines definitionsgerechten Maximums andeutet.

10. Es ist nun unsere Aufgabe, für möglichst viele dieser theoretischen Abwandlungen experimentelle Belege vorzuführen.

Wir beginnen mit Beispielen für die Grundform, also für die 1935 aufgestellte vollständige *S*-Kurve, und zwar mit dem klassischen synthetischen Eukolloid, dem Polystyrol[31]). Aus einem besonderen Grunde (siehe den Schluß der Arbeit) stellen wir eine Kurve von G. V. Schulz und G. Sing[32]) voran (Fig. 7). Zur Erleichterung der graphischen Prüfung ist hier wie bei folgenden Figuren eine Hilfsgerade eingezeichnet worden. Die Präparate wurden nach verschiedenen Methoden hergestellt. Immerhin halten G. V. Schulz und G. Sing die gewonnenen Zahlen geeignet zu einer zusammenfassenden Betrachtung der aus ihnen gewonnenen k_m-Werte, deren Schwankungen sie keine Bedeutung zumessen möchten. Die graphische Darstellung der η_{sp}/c-DP-Funktion ergibt eine typische *S*-Kurve, und auch die Zahlenreihe der k_m-Werte zeigt dem entsprechend bei genauerer Betrachtung 3 kleine Maxima.

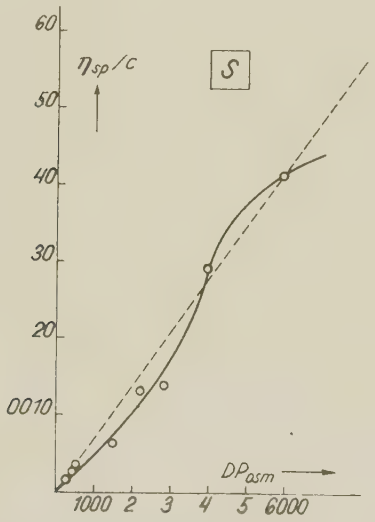


Fig. 7. Polystyrole in Toluol.
(Schulz und Sing.)

[31]) Polystyrol ist auch insofern ein klassisches Eukolloid, als bei ihm schon im Jahre 1908 G. Posniak, der damals auch Schüler und später Vorlesungsassistent des Verfassers war, auf seinen Vorschlag hin erstmalig die Viskosimetrie zur quantitativen Verfolgung des Photopolymerisationsprozesses benutzte; siehe H. Stobbe und G. Posniak, Liebigs Ann. Chem. **371**, 286 (1909); ferner C. Weygand, Kolloid-Z. **87**, 1 (1939). Desgleichen wählte der Verf. 1911 (Grundr., 2. Auflage, 128) das Polystyrol (damals noch Metastyrol genannt) als Beispiel für den Begriff der „Isokolloide", und besprach seine damals bekannten Eigenheiten unter diesem Gesichtspunkt. Nebenbei ist der Verf. im Besitz eines Stückes glasigen Polystyrols aus der Sammlung des weiland Prof. Erdmann in Leipzig, das schätzungsweise in den Jahren 1865—70 hergestellt sein dürfte.

[32]) G. V. Schulz und G. Sing, J. prakt. Chem. **161**, 168 (1942); Tab. V und VI.

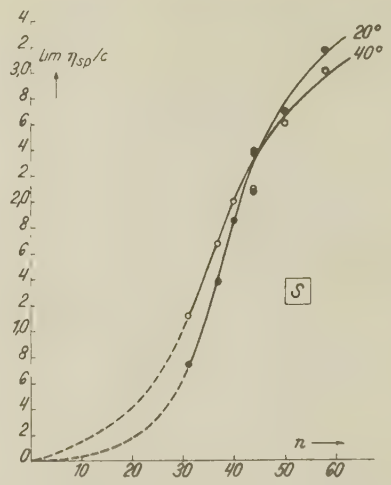


Fig. 8. Fettsäure-Ester in m-Kresol bei 20 und 40°.
(Staudinger und Jörder.)

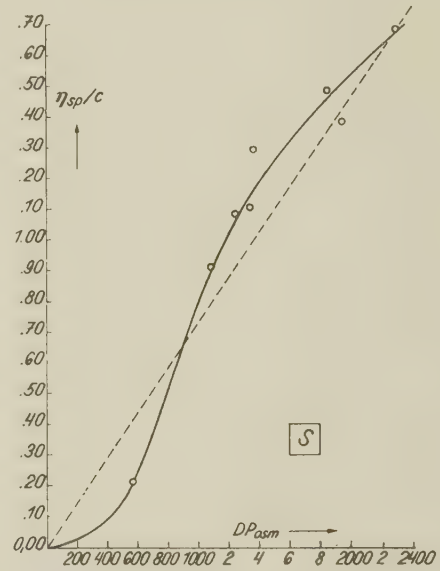


Fig. 9. Kautschuke, mastiziert, oxydiert, zyklisiert in Toluol.
(Staudinger und Fischer.)

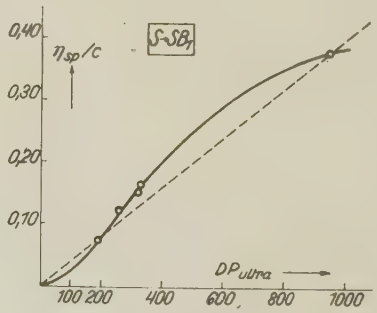


Fig. 10. Zelluloseazetate in Azeton.
(Kraemer und Lansing, ber. von Staudinger.)

Wenn diese Kurvenform nur einmal im Schrifttum gefunden worden wäre, so könnte man gewiß an Zufall denken. Die folgenden Figuren 8, 9 und 10 zeigen aber weitere Beispiele gleicher Art. Fig. 8 veranschaulicht die Funktion zwischen η_{sp}/c und n, der Kettenlänge, von Fettsäureestern (Lauryloleat, Oleyloleat usw.) in *m*-Kresol bei 20 und 40° nach Messungen von H. Staudinger und H. Jörder[33]). Wir befinden uns hier in einem relativ hochdispersen Gebiet. Bis auf die völlig herausfallenden Werte des Sebazindecetylesters liegen die Meßpunkte auffällig gut auf S-Kurven, die sinngemäß bis in den *KAP* verlängert wurden. Interessant ist das Schneiden der für zwei verschiedene Temperaturen gemessenen Kurven. Fig. 9 zeigt eine entsprechende Kurve für hochmolekulare Kautschuke und ihre Derivate (mastiziert, oxydiert, zyklisiert) nach H. Staudinger und Kl. Fischer[34]) in Toluol. Trotz der Streuung dieses etwas heterogenen Materials ist die Einordnung der Meßpunkte um eine *S*-Kurve unverkennbar. Fig. 10 zeigt schließlich ein entsprechendes Bild der von H. Staudinger umgerechneten Messungen von E. O. Kraemer und W. D. Lansing[35]), das der Verfasser ausgewählt hat, weil hier die *DP*-Werte mit Hilfe der Ultrazentrifuge gemessen wurden. Es handelt sich um Zellulosetriazetate gelöst in Azeton. Wollte man z. B. im vorliegenden Falle den Anfangsast nicht wie in der Fig. 10 in den *KAP* verlängern, so müßte die Kurve die Abszisse schneiden, also zu einem negativen, schließlich doch in den Nullpunkt einmündenden gekrümmten Ast führen.

Vorliegende 4 Beispiele beziehen sich auf chemisch ganz verschiedene Eukolloide in verschiedenen Lösungsmitteln und auf Dispersoidserien in sehr verschiedenen Dispersitätsgebieten. Sie genügen vielleicht, um das mehrfache Auftreten der vollständigen Grundform *S*, also der 1935 aufgestellten *S*-Kurve zu demonstrieren.

11. Wir kommen nun zum Nachweis der in Fig. 6 theoretisch gezeichneten Abwandlungen der *S*-Form. Hier ist daran zu erinnern, daß aus experimentellen Gründen oft nur herausgeschnittene Gebiete untersucht wurden. Die aufgezeigten Kurven werden oft nur Bruchstücke von Kurven allgemeineren Charakters darstellen. Besonders wertvoll sind solche Meßreihen, die mit möglichst hochdispersen Lösungen beginnen, so daß der wichtige Verlauf des in den *KAP* einlaufenden Kurvenstückes einigermaßen sichergestellt werden kann.

Für die Übergangs-Form *SB* (Hervortreten der oberen Krümmung unter Atrophie des Anfangsastes) sei außer Fig. 10 noch Fig. 11 vorgeführt: Polyvinylalkohol in Wasser nach H. Staudinger und H. Warth[36]). Obschon für den Anfangsast keine Messungen vorliegen, ist die vorgenommene graphische Extrapolation offenbar die sinnvollste Vervollständigung der Kurve bis in den *KAP* hinein.

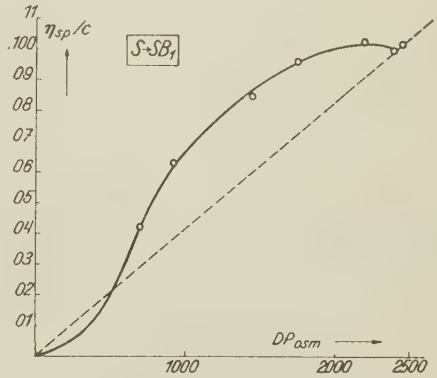


Fig. 11. Polyvinylalkohol in H_2O. (Staudinger und Warth.)

Für die „adsorptionsartige" Kurvenform SB_2 ist in den letzten Jahren eine unerwartete Fülle von Beispielen aufgefunden worden. Schon die obenstehende Fig. 5 von W. Philippoff (nach Messungen von H. Staudinger) zeigt zwei typische Fälle. Weitere solche Kurven sind von H. Staudinger selbst gezeichnet worden[37]). Insbesondere hat aber A. Matthes[38]) in einer kürzlich erschienenen ausgezeichneten Arbeit die große Verbreitung dieser Kurvenform zunächst an chemisch sehr sorgfältig definierten Polyamiden, dann aber auch an zahlreichen dem Schrifttum entnommenen Versuchsreihen aufgezeigt, z. B. an den schon obengenannten Derivaten der Sebazin- und Oxyundekansäure, am Polyvinylchlorid, -azetat, -alkohol, Polymethakrylsäuremethylester, Polymethakrylnitril, Polystyrol usw. Wir begnügen uns mit der Wiedergabe der auch theoretisch besonders wichtigen Kurven von A. Matthes für Polyamide in konzentrierter und 40proz. Schwefelsäure (Fig. 12).

Für den Fall $S\,B_3$, bei dem die Anfangskrümmung nicht in eine horizontale, sondern in eine schräg nach oben gerichtete Gerade ausläuft, sei Fig. 13 (Nitrozellulose in Zyklohexanon; R. Signer und H. Gross [39]) vorgeführt, in der

[33]) H. Staudinger und H. Jörder, J. prakt. Chem. **160**, 166ff. (1942); Tab. VI und VIII.

[34]) H. Staudinger und Kl. Fischer, ibidem, **156**, 62 (1940); Tab. XXIX.

[35]) E. O. Kraemer und W. D. Lansing, J. physic. Chem. **39**, 156 (1935).

[36]) H. Staudinger und H. Warth, J. prakt. Chem. **155**, 261 (1940).

[37]) Z. B. für Polyoxyundekansäure-Methylester in Chloroform; J. prakt. Chem. **157**, 323 (1941).

[38]) A. Matthes, J. prakt. Chem. **162**, 245 (1943).

[39]) R. Signer und H. Gross, Z. physik. Chem. Abt. A **165**, 161 (1933).

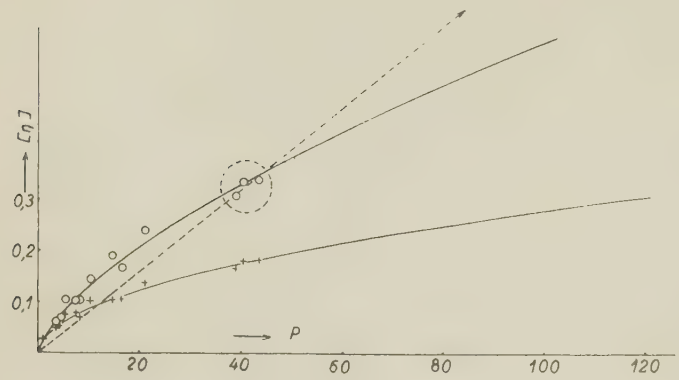


Fig. 12

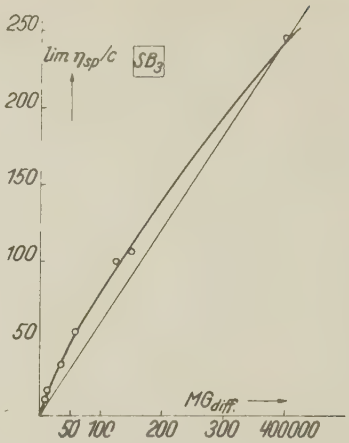


Fig. 13. Nitrozellulose in Zyklohexanon. (Signer und Gross.)

die Teilchengröße aus Diffusionsmessungen im Verlaufe von Messungen der Strömungsdoppelbrechung entsprechend der Theorie von P. Boeder ermittelt wurde. Das untersuchte Gebiet erstreckt sich bis auf *MG* von 400000, stellt also nicht nur einen Anfangsast dar. Wir werden weiter unten Abschnitt 13 Kurven kennenlernen, die bei flüchtiger Betrachtung der hier vorgeführten ähnlich erscheinen, die sich aber bei genauerer Prüfung doch als wesentlich verschieden erweisen.

Für die Fälle SB_4 und SB_5, welche die Übergangsfälle zu den Geraden von Staudinger und Husemann darstellen, erscheint die Vorführung besonderer Beispiele nicht nötig.

Reihe 3 bringt die Abwandlung der *S*-Kurve mit zunehmend stärkerer Entwicklung des unteren, zur η_{sp}/c-Achse geöffneten Astes unter gleichzeitigem Verschwinden des oberen entgegengesetzt gekrümmten. Für den Fall SC_1 (unsymmetrische Entwicklung der beiden Krümmungen) gibt die oben (S. 10) stehende Fig. 8 schon ein Beispiel. Bei der Diskussion der Abwandlung SC_2, also einer im ganzen Gebiet nach oben offenen Gekrümmten, dürfen wir entsprechend Abschnitt 5 nicht vergessen, daß es sich hier nur um Teilstücke der vollständigen Kurve handelt.

Als Beispiele für den Übergang des *SC*-Typus zu der Staudingerschen Geraden (SC_3) können die zwei in Fig. 4 gezeichneten Geraden nochmals betrachtet werden, bei denen man bei genauer Prüfung im Anfangsgebiet in beiden Fällen eine kleine Senkung der beobachteten Punkte feststellen kann.

Beispiele für Kurventypus SC_2 finden sich in Fig. 14, Fig. 15 und Fig. 16. Fig. 14 zeigt Ester der Polyoxyundekansäure nach H. Staudinger[40]), die andern beiden Figuren hemi- und hochkolloide Zellulosetriazetate nach H. Staudinger und K. Eder[41]). Man sieht, daß die nach oben geöffnete Kurvenform nicht nur im

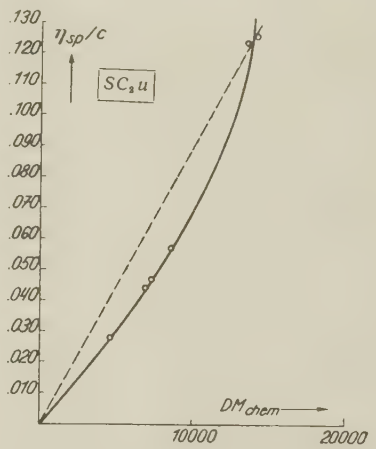


Fig. 14. Polyoxyundekansäure-Ester in Benzol. (Staudinger 1943.)

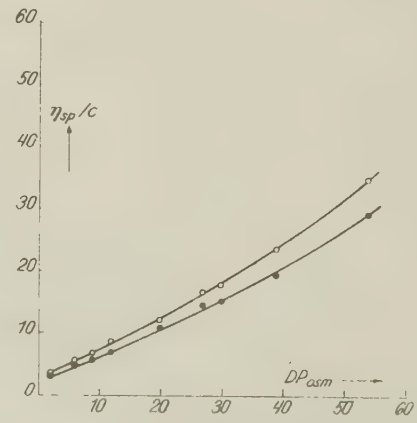


Fig. 15. Hemikolloide Zellulosetriazetate in m-Kresol und Chloroform. (Staudinger und Eder.)

[40]) Siehe die neueste Arbeit von H. Staudinger in Kunststoffe **33**, 202 (1943); Tab. V.

[41]) H. Staudinger und K. Eder, J. prakt. Chem. **159**, 43 (1941): Tab. XIII und XIV.

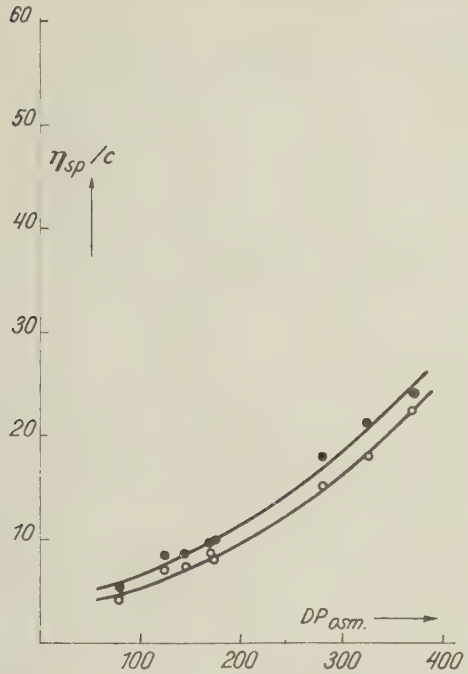


Fig. 16. Zellulosetriazetate in m-Kresol und Chloroform. (Staudinger und Eder.)

Gebiete kleinerer, sondern auch im Gebiete größerer Teilchen gilt. Auf die Besonderheiten, die sich ergeben, wenn man beide Kurven zu einer einzigen vereinigt, wird weiter unten Abschnitt 12 eingegangen werden.

In der 4. Reihe der Abwandlungen der *S*-Kurve ist zunächst unter SD_1 eine Kurve mit negativem Anfangsast aufgeführt. Eine durchgemessene Kurve dieser Art vermag der Verfasser hier noch nicht vorzuführen. Indessen ist schon auf die Paraffin-Kurve von K. H. Meyer und van der Wyk in voranstehender Fig. 3 (nach Philippoff) und auf ihre zwangsläufige Verlängerung in das negative Gebiet in Abschnitt 4 verwiesen worden; siehe auch Abschnitt 12.

Als Beispiel für ein unzweifelhaftes Maximum zeigt Fig. 17 eine Kurve für Hydrokautschuk, -balata und -guttapercha nach H. Staudinger und K. Fischer[42]). Obschon der Abstieg nur allmählich verläuft, ist der regelmäßige Abfall der η_{sp}/c-Werte mit steigendem MG unverkennbar, wie folgende Zahlenreihe zeigt:

MG:	950	1100	1500
η_{sp}/c:	0,133	0,130	0,127

Selbst wenn man diesen Abstieg als innerhalb der Fehlergrenzen liegend ansehen wollte, wäre damit immerhin ein Beispiel einer *S*-Kurve mit horizontalem Ast gegeben. Übrigens zeigt auch schon Fig. 11 (Polyvinylalkohol in Wasser) ein ähnliches kleines Maximum, ein Fall, dessen weitere Untersuchung auch aus experimentellen Gründen interessant wäre[43]).

Es ergibt sich, daß für die Mehrzahl der schematisch abgeleiteten Abwandlungsformen der einfachen *S*-Kurve experimentelle Belege vorgeführt werden können.

C. Die Doppel-*S*-Funktionen zwischen Viskosität und Teilchengröße.

12. Bei der genaueren Prüfung einer größeren Kurvensammlung namentlich von Versuchsreihen der letzten Jahre ergab sich, daß die einfache *S*-Kurve mit ihren zahlreichen Abwandlungen noch nicht ausreicht, um die große Mannigfaltigkeit einigermaßen vollständig zu erfassen. Es stellte sich heraus, daß die Kurven, die sich nicht nach dem *S*-Schema einordnen lassen, wohl eingeordnet werden können in das Schema einer Doppel-*S*-Kurve (*SS*-Kurve) von der in Fig. 18 links oben gezeichneten Grundform. Es ist dies also fast eine „Schlangenlinie", deren unterer Ast bei der Grundform zur Ordinate, deren Endast zur Abszisse geöffnet ist.

Natürlich erhebt sich hier die Frage, ob sich mit einer derartig komplizierten Funktion und

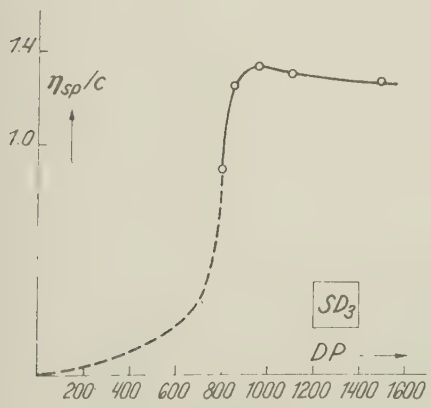


Fig. 17. Hydrokautschuk usw. in Toluol. (Staudinger und Fischer.)

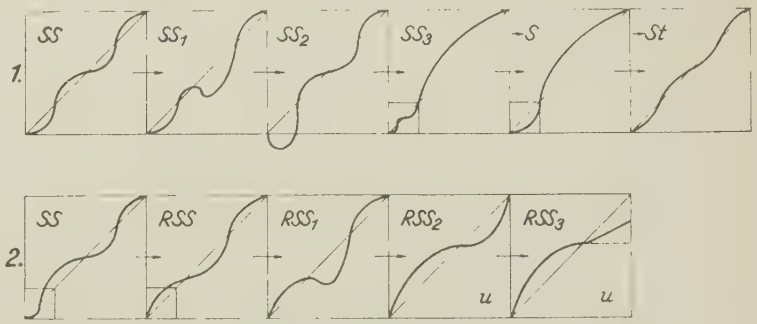


Fig. 18

[42]) H. Staudinger und Kl. Fischer, J. prakt. Chem. **157**, 70 (1940); Tab. XXXVI.

[43]) Auf einen weiteren Fall eines definitionsgemäßen Maximums bei mittleren Teilchengrößen eines Eukolloidsols kann aus zeitbedingten Gründen nicht eingegangen werden.

ihren Abwandlungen schließlich nicht beliebige Zahlenreihen darstellen lassen, deren Abweichungen z. B. von einer Geraden nur auf die oft großen Versuchsfehler zurückzuführen sind. Dem Verfasser sind die Gefahren einer allzuweit getriebenen „Knickpunktforschung" ebenso geläufig wie die einer übersteigerten „Schlangenlinienforschung". Wenn er trotzdem das Vorhandensein einer derartigen *SS*-Funktion behauptet, so tut er dies auf Grund von so viel experimentellem Material, daß obiger Schluß als ein zwangsläufiges induktives Ergebnis angesehen werden muß. Viele dem Schrifttum entnommene Kurven finden eben nur innerhalb einer solchen Grundform Platz, wie im einzelnen in Abschnitt 12 gezeigt werden wird.

Eine weitere Besonderheit liegt darin, daß die Einreihung der üblichen Bruchstücke experimenteller Kurven in die *SS*-Form zuweilen nicht so offenkundig ist als im Falle der einfacheren *S*-Kurven. Die Rekonstruktion der Grundform ist bei solchen Teilstücken eine Aufgabe von der methodischen Art, wie sie die Paläontologen gewöhnt sind. Wie vorsichtig man hier vorgehen muß, und wie interessant gleichzeitig schon geringfügige Eigenarten der Kurven im Sinne einer solchen Einordnung sind, wird aus Abschnitt 12 hervorgehen.

Bei einer *SS*-Kurve ist die Zahl der Abwandlungsmöglichkeiten noch viel größer als bei einer einfachen *S*-Kurve. In Schema Fig. 18 sind keineswegs alle diese Möglichkeiten aufgezeichnet, sondern hauptsächlich nur diejenigen, für welche der Verfasser auch Belege aufweisen kann.

Die obere Reihe 1 gibt in Schema SS_1 und SS_2 zwei zunächst leicht verständliche Abwandlungen. Das mittlere Knie der Grundkurve senkt sich bei SS_1 bis zur Ausbildung eines Minimums bei mittlerer Teilchengröße. Umgekehrt senkt sich bei SS_2 der Anfangsast bis zur Ausbildung eines negativen Astes im hochdispersen Gebiet. Im Falle SS_3 beginnt sich das Anfangs-*S*-Stück der *SS*-Kurve zu reduzieren, so daß es gegenüber dem sich stärker entwickelnden oberen Ast praktisch verschwindet. Wir haben den Übergang zur einfachen *S*-Kurve. Daß auch die *SS*-Kurve durch zunehmende Verkümmerung der Bögen (wie dies auch rein graphisch durch Auswahl eines nivellierenden Maßstabs zu einem gewissen Betrage möglich ist) in die Staudingersche Gerade übergehen kann, veranschaulicht das letzte Schema der Reihe 1.

Aus der Grundform kann aber auch noch eine andere Serie besonders wichtiger Abwandlungen entstehen, wie sie Reihe 2 zeigt. Nicht das ganze untere *S*-Stück verschwindet hier, sondern nur das allererste Anfangsstück, also nur der nach oben geöffnete, unmittelbar aus dem *KAP* hervorgehende Bogen. Die Kurve beginnt mit einem aufsteigenden Ast. Wir haben diese wichtige Abwandlung auch schon bei der einfachen *S*-Form kennengelernt; siehe Fig. 6, Reihe 2. Wir erhalten also eine auf 3 Bögen reduzierte *SS*-Kurve: *RSS*, welche ebenfalls dem oben aufgestellten Postulat gehorcht, gemäß dem der Endast der ganzen Kurve stets zur Abszisse gekrümmt verlaufen muß. Das Schema RSS_1 zeigt wiederum den Übergang des Knies in ein Minimum.

Die nächsten 2 Schemata stellen unvollständige Kurvenstücke dar. RSS_2 ist ein Spiegelbild der alten einfachen *S*-Kurve, und man kann fragen, warum dieses Schema nicht mit diesem Hinweis schon in die Serie der *S*-Kurven aufgenommen worden ist. Der Grund, daß diese Kurvenform trotz ihrer Einfachheit nicht unter die *S*-Kurven, sondern unbedingt unter die Abwandlungen der *SS*-Kurven gehört, ist der Umstand, daß Kurve RSS_2 ein offenbares Bruchstück darstellt. Es fehlt ihr der zur Abszisse gekrümmte Endast, den man also am oberen Ende der gezeigten Kurve hinzudenken muß, womit RSS_2 erst zur vollständigen *SS*-Kurve wird. Noch interessanter ist der Fall RSS_3, der äußerlich den Kurven SB_2 und SB_3 in Fig. 6, also den „adsorptionsartigen" Kurvenformen, zu ähneln scheint. Der grundsätzliche Unterschied besteht darin, daß bei den „Adsorptionskurven" der zuweilen praktisch geradlinige Endast sich ohne Richtungsänderung an das gekrümmte Anfangsstück anschließt (siehe die gestrichelte Gerade in Fig. 18), während beim Typus RSS_3 die Richtungsänderung der Geraden nach oben kennzeichnend ist, zugleich als Hinweis darauf, daß sich hier noch eine zweite *S*-Kurve anschließt.

Während die *S*-Form mathematisch einer Gleichung mit mindestens drei Variablen (und maximal 4 Konstanten) entspricht, kann die *SS*-Form nur durch eine solche mit mindestens

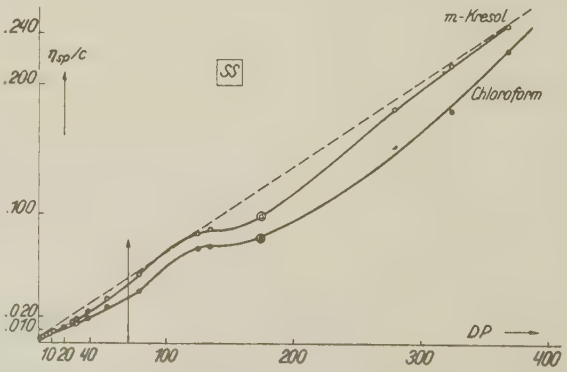


Fig. 19. Zellulosetriazetate in m-Kresol und Chloroform. (Staudinger und Eder.)

fünf Variablen (und maximal 6 Konstanten) erfaßt werden. Bei reduzierten Formen ermäßigt sich die Zahl der Variablen bis auf zwei im Falle der Staudingerschen Geraden.

13. Für den Fall einer möglichst vollständigen *SS*-Kurve hat der Verfasser in Fig. 19 nach Zahlen von H. Staudinger und K. Eder (l. c.) für hemi- und hochkolloide Zellulosetriazetate in *m*-Kresol und Chloroform bisher das beste Beispiel gefunden. Man sieht, daß das zur Abszisse gekrümmte Endstück im Gebiete größter Teilchen noch fehlt[44]). Sonst aber finden wir entsprechend dem Grundschema in Fig. 18 den ersten zur Ordinate gekrümmten Anfangsast und das erste *S*-Stück, das bei einem *DP* von ungefähr 120 übergeht in das stärker ausgebuchtete und längere zweite *S*-Stück, dessen Ende experimentell nicht mehr erfaßt wurde. Daß hier nicht zufällige experimentelle Abweichungen, z. B. von einer mittleren Geraden vorliegen, geht aus folgenden Gründen hervor: Die Meßreihen in den verschiedenen Lösungsmitteln zeigen genau dieselben „Schwankungen". Für die Zeichnung der Kurven wurden Zahlen aus zwei verschiedenen Tabellen der Abhandlung von Staudinger und Eder benutzt (Tabelle IV und XIII), wobei die letztere *DP*-Werte von 2 bis 54, die erstere *DP*-Werte von 79 bis 370 bringt. In Fig. 19 schließen sich beide Meßreihen nicht nur ausgezeichnet aneinander an (siehe den Pfeil in Fig. 19), sondern die ersten 2—3 Punkte der zweiten Tabelle liegen genau noch auf der ersten *S*-Kurve. Schließlich findet sich eine merkliche Streuung überhaupt nur bei den letzten 3 Werten der Chloroform-Kurve. Die anderen Zahlen lassen sich auffällig genau durch die durchgezogene *SS*-Kurve vereinigen. Im Gebiete größerer Teilchengrößen werden sich die Kurven für die zwei Lösungsmittel vermutlich schneiden.

Im einzelnen sind die zwei zur Ordinate gekrümmten Bögen schon oben in Fig. 15 und 16 wiedergegeben worden, mit dem Hinweis, daß es sich hier vermutlich um Bruchstücke einer komplizierteren Grundform handeln wird.

Ein weiteres hierher gehöriges Beispiel ergeben die kürzlich veröffentlichten Messungen von H. Mosimann[45]), bei denen die Teilchengrößen im Svedbergschen Institut mit der Ultrazentrifuge bestimmt wurden. Mosimann ist zwar ein eifriger Verteidiger der Staudingerschen Linearitätsbeziehung, muß aber angesichts seiner eigenen experimentellen Daten feststellen: „Wir sehen, daß es sich um eine gekrümmte Kurve und nicht um eine Gerade handelt, wie es das Staudingersche Gesetz verlangt. Würde man die Kurve gleichförmig gekrümmt gegen kleinere *MG* hin fortsetzen, so ginge sie nicht durch den Ursprung des Koordinatensystems. Es ist also anzunehmen, daß bei kleinen *MG* die Kurve einen anderen Krümmungssinn erhält usw." Fig. 20 gibt eine Kopie der Figur von

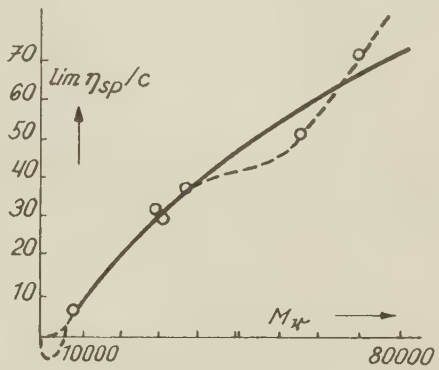


Fig. 20. Nitrozellulose in Azeton usw. (Mosimann.)

Mosimann[46]), in die gestrichelt die wahrscheinlichere Kurvenform eingetragen ist. Es handelt sich also um den gleichen Kurventyp *SS* (oder auch SS_2) wie im vorangehenden Falle der Zellulosetriazetate. Solange die Allgemeinheit der *S*- und *SS*-Grundformen nicht bekannt war, konnte man vielleicht zwischen den stark auseinander fallenden letzten beiden Punkten eine stetig gekrümmte Kurve dazwischen legen, obschon ein solches Verfahren ein erhebliches und eigentlich nicht berechtigtes Mißtrauen gegenüber der Genauigkeit der eigenen Messungen bedeutet. Angesichts der hier vorgetragenen Erkenntnisse wird aber die gestrichelte Verbindung nicht nur den Messungen besser gerecht, sondern zeigt die Verwandtschaft dieser Kurve mit vielen anderen.

Ein hübsches Kurvenbruchstück, an dem man die Eindeutigkeit der hier entwickelten Systematik gut erproben kann, zeigt Fig. 21: Azetylzellulose in Azeton nach E. H. Buchner und P. J. P. Samwel[47]). Man beachte, daß das Kurvenstück aus der Mitte des Koordinatenfeldes herausgeschnitten ist; das *MG* variiert zwischen 33000 und 36000. Trotz der relativ einfachen Form kann das Kurvenstück, wie man sich durch einen Vergleich mit Schema Fig. 6

[44]) Für *m*-Kresol findet sich noch eine Messung bei *DP* = 780, d. h. mehr als dem doppelten Wert der letzten in Fig. 19 aufgenommenen Zahl. Dieser weitab liegende Wert konnte aus Maßstabgründen nicht mehr berücksichtigt werden. Desgleichen sind dicht unter den oberen Punkten liegenden Werte für Chloroform im Anfangsstück der Kurve nicht mit aufgenommen worden.

[45]) H. Mosimann, Helv. chim. Acta **26**, 369 (1943).

[46]) Die lim η_{sp}/c sind in der Arbeit nicht zahlenmäßig wiedergegeben.

[47]) E. H. Buchner und P. J. P. Samwel, Trans. Faraday Soc. **29**, 32 (1933); Tab. VI.

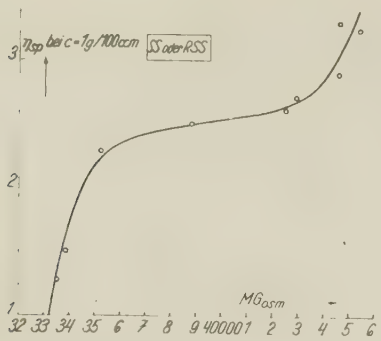


Fig. 21. Azetylzellulose in Azeton. (Buchner und Samwel.)

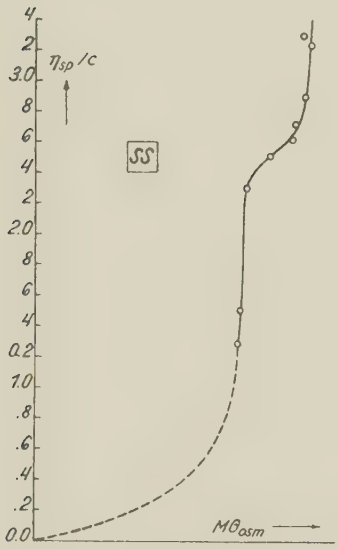


Fig. 22. Azetylzellulose in Azeton. (Buchner und Samwel.)

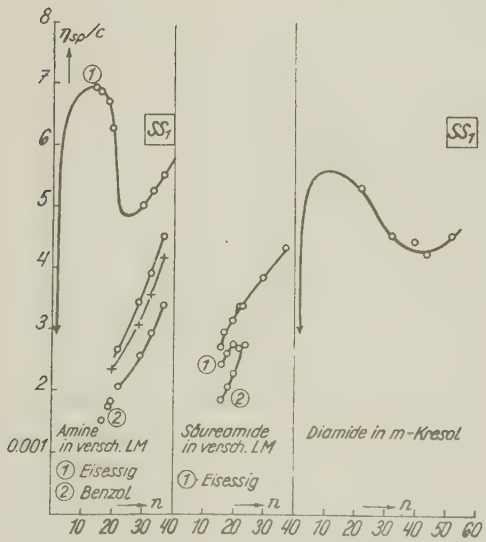


Fig. 23. (Staudinger und Jörder.)

überzeugt, auf keine Weise einer einfachen *S*-Form oder ihren Abwandlungen zugeordnet werden, sondern nur einer *SS*-Form (*SS* oder auch *RSS*). Klarer wird dies, wenn man wieder das ganze Koordinatenfeld und insbesondere das Anfangsgebiet in Betracht zieht, wie dies in Fig. 22 geschehen ist. Man findet bei dem hierfür erforderlichen Maßstab eine außerordentlich steil ansteigende erste *S*-Kurve, an die sich ebenso steil die zweite *S*-Kurve anschließt. Die Kurve gehört also zum Grund-Typus *SS*, nicht zum Typus *RSS*, es sei denn, daß man noch das Auftreten eines negativen Anfangsastes mit in Betracht ziehen wollte. Ob der gestrichelte bis in den *KAP* hineingehende Anfangsast vielleicht noch stärker gekrümmt ist, kann erst die Durchmessung dieses Gebietes zeigen. Die Messungen wurden bei 1 Proz. ausgeführt. Die Heranziehung von lim η_{sp}/c kann gewiß die absoluten Werte und auch die Steilheit des Kurvenzuges ändern[48]), eine grundsätzliche Änderung seiner allgemeinen Form ist indessen hierbei nicht wahrscheinlich.

Interessante Bruchstücke von Kurven ergeben auch die Messungen von H. Staudinger und H. Jörder[49]) an Aminen, Säureamiden und Diamiden in verschiedenen Lösungsmitteln (Fig. 23). Während in Benzol, CCl_4 usw. die Kurvenstücke höchstens insofern bemerkenswert sind, als nur die Benzolkurven bei annähernd geradliniger Verlängerung in den *KAP* einlaufen, alle anderen aber nur mit *S*-förmigen Anfangsästen durchgezogen werden könnten, zeigen die Messungen in Eisessig und *m*-Kresol ausgesprochene Minima bei mittleren Kettenlängen. Wir interessieren uns hier nicht für die Ursachen dieses Minimums[50]), sondern stellen nur fest, daß diese für sich völlig fremdartigen Kurvenstücke ausgezeichnet dem in Fig. 18 als Abwandlung SS_1 gekennzeichneten Typus entsprechen.

Für SS_2 ist oben (Fig. 20) schon ein mögliches Beispiel genannt worden. Zwecks Auffindung besserer Beispiele für diesen Typus wie für die Übergangsform SS_3 muß offenbar das Gebiet kleinerer Teilchengrößen eingehender als bisher untersucht werden.

14. Als experimenteller Beleg für die reduzierte Grundform *RSS* sei in Fig. 24 zunächst einmal wieder eine schöne Kurve von G. V. Schulz und A. Dinglinger[51]) für Polymethakryl-

[48]) Siehe H. Staudinger, ibidem, Diskussionsbemerkung, 57.

[49]) H. Staudinger und H. Jörder, J. prakt. Chem. **160**, 176 (1942); Tab. II, III und V.

[50]) H. Staudinger (l. c.) erwägt den Einfluß von Salzbildung und Solvatation, hält aber eine weitere Untersuchung für nötig.

[51]) G. V. Schulz und A. Dinglinger, J. prakt. Chem. **158**, 136 (1941); Tab. II.

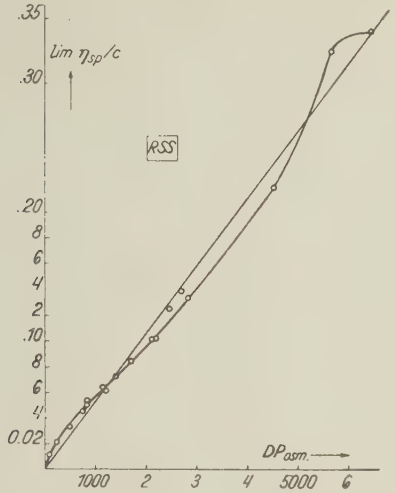


Fig. 24. Polymethakrylsäure-Methylester in Azeton. (Schulz und Dinglinger.)

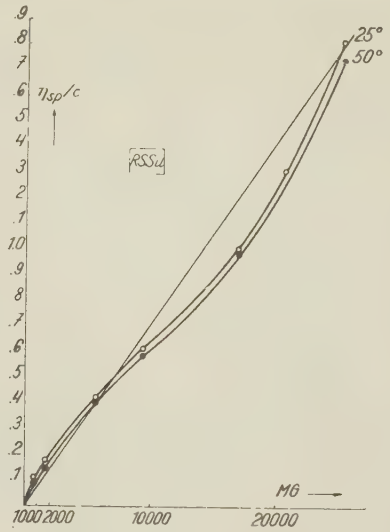


Fig. 25. ω-Hydroxydekansäuren in Tetrachloräthan. (Kraemer und van Natta.)

säure-Methylester in Azeton vorgeführt, die alle drei für diesen Typus kennzeichnenden Bögen in der richtigen Form und Reihenfolge zeigt. Daß es sich auch hier nicht um einen Einzelfall handelt, beweist Fig. 25, welche wenigstens die unteren zwei Drittel der Kurve *RSS* an Hydroxydekansäuren in Tetrachloräthan bei 25 und 50° nach E. O. Kraemer und F. J. van Natta[52]) in besonders regelmäßiger Ausbildung wiedergibt. Die hier benutzten *MG*-Werte wurden titrimetrisch, ebullioskopisch und beim gröbstdispersen Sol ultrazentrifugal ermittelt, mit guter Übereinstimmung untereinander.

Für die Form RSS_1 mit einem aus dem Knie entstandenen Minimum bei mittlerer Teilchengröße gibt Fig. 26 zwei gute Beispiele von H. Staudinger und H. Warth[53]), wieder an Polymethakrylsäureestern. Man beachte, wie glatt sich die beobachteten Punkte durch die RSS_1-Kurve miteinander verbinden lassen, so daß z. B. hier Beobachtungsfehler schwerlich herangezogen werden können.

RSS_2 stellt die spiegelbildliche Form der normalen *S*-Kurve dar, und ist eine besonders stark reduzierte Abwandlung der *SS*-Kurve. Als Beispiel sei vorgeführt Fig. 27 (abgebaute Zellulose in Schweizerlösung nach Staudinger und Eder, l. c., Tabelle XXI). Für den noch weiter reduzierten Typus RSS_3 gekennzeichnet durch ein geradliniges, aber durch einen Wendepunkt mit dem Anfangsast verbundenes End- bzw. Mittelstück, bringen Fig. 28 und 29 zwei gute Beispiele. In Fig. 28 (Polyoxyundekansäuren nach H. Staudinger, l. c., 1943) ist als *B*-Kurve

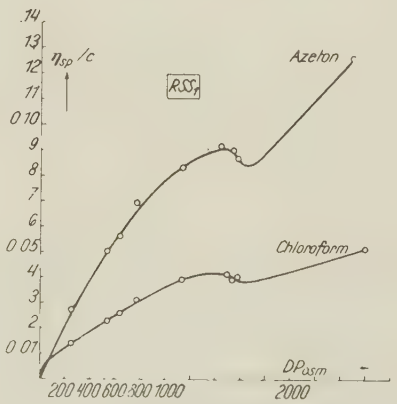


Fig. 26. Polymethakrylsäure-Methylester. (Staudinger und Warth.)

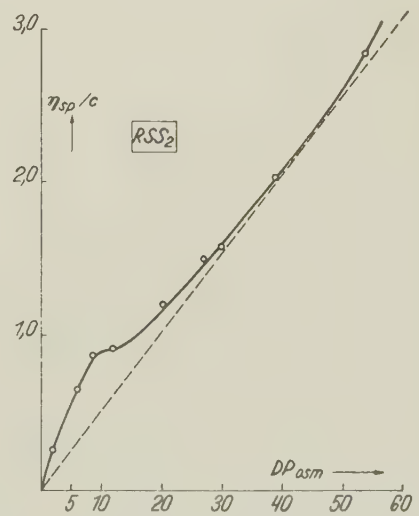


Fig. 27. Abgebaute Zellulose in Schweizer Lösung. (Staudinger und Eder.)

[52]) E. O. Kraemer und F. J. v. Natta, J. physic. Chem. **36** II, 3175 (1932); Tab. III.

[53]) H. Staudinger und H. Warth, J. prakt. Chem. **155**, 261 (1940); Tab. XXV.

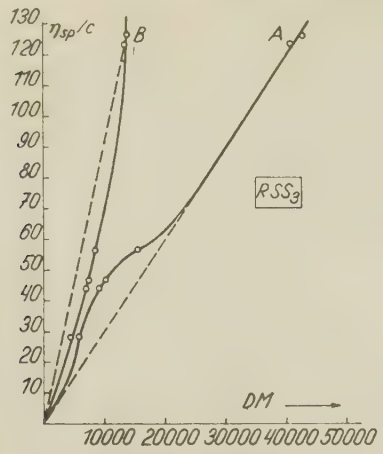


Fig. 28. Polyoxy-undekansäuren {A: DM osmot. B: DM chem. titr. in Benzol. (Staudinger 1943.)

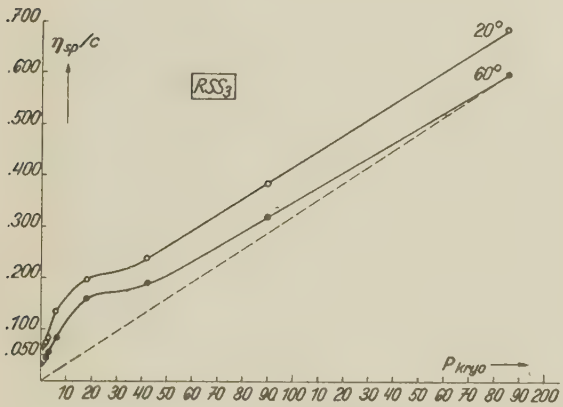


Fig. 29. Polyoxyäthylen-Glykole in Dioxan. (Fordyce und Hibbert.)

noch die Funktion eingezeichnet, welche sich bei Verwendung der durch Titration ergebenden Molekulargewichte ergibt. Man sieht die völlige Verschiedenheit der chemisch oder osmotisch definierten Teilchengrößen und ihrer Viskositätsfunktionen. Fig. 29 zeigt die genauer ausgezogenen Versuchsreihen über Polyoxyäthylen-Glykole von R. Fordyce und H. Hibbert[54]) in Dioxan. Die Polymerisationsgrade wurden kryoskopisch bestimmt. Die entsprechenden Kurven in CCl_4, bei denen die gleichen Krümmungen, nur nicht so ausgesprochen, auftreten, werden bekanntlich vielfach in Lehrbüchern als Beispiele für die Gültigkeit der linearen Beziehung abgebildet. An der Realität der in Fig. 29 dargestellten Abweichungen von der Linearität kann bei Betrachtung des ungewöhnlich gleichmäßigen Verlaufs der Kurven wohl kein Zweifel bestehen.

15. Zum Schlusse dieser Übersicht von *SS*-Formen sei darauf aufmerksam gemacht, daß möglicherweise auch bisher als einfache *S*-Formen angesprochene Kurvenstücke sich bei Ausdehnung des untersuchten Dispersitätsbereichs als Anfangsstücke von *SS*-Kurven erweisen können. Es ist also durchaus möglich, daß einige der in Abschnitt C als *S*-Formen gekennzeichnete Kurven sich später einmal als zu *SS*-Formen gehörige Anfangsäste erweisen. Eine solche Möglichkeit besteht insbesondere bei Kurven, die nur das Gebiet kleinerer Teilchengrößen erfassen. Da die *SS*-Form die allgemeinere ist, bedeutet das keinen Mangel an Eindeutigkeit. Dagegen kann niemals der umgekehrte Vorgang eintreten, daß eine als *SS*-Kurvenstück erkannte Kurve bei weiterer Ausdehnung des Untersuchungsgebietes in die Gruppe der *S*-Kurven übergeführt werden müßte.

III. Schlußbemerkungen.

16. Voranstehende Schau über eine größere Anzahl experimentelle Funktionen zwischen Viskosität und Teilchengröße zeigt, daß diese Beziehung erheblich verwickelter ist, als von vielen Fachgenossen heute noch angenommen wird. An der Realität der Abweichungen von der Linearität kann beim Überblick über voranstehende Kurven, die von ganz verschiedenen Autoren und mit verschiedenen Methoden gemessen wurden, wohl nicht gezweifelt werden. Gewiß sind die Krümmungen gelegentlich klein und kommen in den Bereich der Meßfehler. Man kann diese Fälle ruhig weglassen bzw. als praktisch lineare Funktionen ansehen, deren gelegentliches Auftreten vom Verfasser ja keineswegs in Abrede gestellt wird. Es bleiben genug Fälle übrig, deren nichtlineare Form außer Diskussion steht. Der Kolloidchemiker braucht hier freilich keine Illusion aufzugeben, da er sie nie geteilt hat. Eine so einfache Funktion widersprach seinen sonstigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Kolloidviskosimetrie durchaus. Gewiß ist das Nichtvorhandensein dieser einfachen Verhältnisse auch für den Kolloidchemiker bedauerlich, da ihm offenbar nichts hätte willkommener sein können als eine derartig einfache und methodisch wichtige Leistung seines „Kolloidoskopes".

Es sei darauf verzichtet, auf die hier anschließenden Fragen, z. B. nach der Möglichkeit viskosimetrischer Molekulargewichtsbestimmungen, der theoretischen Bedeutung und Anwendung der k_m-Werte[55]) usw. einzugehen. Die

[54]) R. Fordyce und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **1939** II, 1912 (1939).

[55]) Selbstverständlich behalten die gemessenen k_m-Zahlen ihren Wert als experimentelle Kennzahlen der Viskositätsänderungen von Flüssigkeiten durch Auflösung z. B. eukolloider Stoffe, wobei die Variabilität dieser Werte mit dem Lösungsmittel, der Temperatur, dem Schergefälle usw., sowie die Möglichkeit auch negativer Viskositätsänderungen freilich im Auge gehalten werden muß.

Antwort auf diese Fragen ergibt die Betrachtung der experimentellen Kurven von selbst. Nur bezüglich der üblichen Abstraktion von den Eigenschaften des Lösungsmittels, seinen verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten mit dem gelösten Stoff usw. sei nochmals auf Fig. 5, 12 und 26 verwiesen. In Fig. 5 würde ein in Tetrachloräthan gemessenes Polyvinylchlorid mit einem η_{sp}/c von ca. 0,08 einen *DP*-Wert von ca. 750 ergeben, in Dioxan aber einen *DP*-Wert von praktisch unendlich. Analoges gilt für die viskosimetrische *DP*-Bestimmung bei Polyamiden in konzentrierter oder 40proz. H_2SO_4, oder für den Polymethakrylsäureester in Azeton und Chloroform. Man lege in diesen Figuren irgendwelche Schnitte parallel zur Abszissenachse und beachte, wie dieser Lösungsmitteleinfluß stark zunimmt mit zunehmender Teilchengröße, und gerade bei den technisch interessanteren höheren Polymerisationsgraden oft am größten ist. Bereits dieser schon 1937 (l. c.) vom Verfasser hervorgehobene Lösungsmitteleinfluß läßt eine viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung in der bisher geübten Weise als gänzlich undurchführbar erscheinen[56]).

Auf der andern Seite bietet die neue Sachlage auch Vorteile, abgesehen davon, daß sie ein genauerer Ausdruck der experimentellen Erfahrung ist als die bisherige Vorstellung. Das große Versuchsmaterial über die Viskosimetrie der Eukolloide, wie wir es besonders H. Staudinger und seiner Schule verdanken, braucht nun nicht mehr eingeteilt und bewertet zu werden in passendes und nichtpassendes, sondern alle gut definierten und gemessenen Kurven sind gleich wertvoll. Im Gegenteil, die gelegentlich aufgetretenen „unregelmäßigen" oder „unklaren" Zahlenergebnisse werden nun besonders interessant, wie ihre zeichnerische Ausdeutung oben zeigt.

Die Theoretiker, besonders die Vertreter der Kolloidphysik oder hier auch der „Makromolekularphysik", welche die Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße immer wieder neu zu deuten versuchen, erhalten zwar eine andere, indessen viel breitere und sicherere experimentelle Basis für ihre Rechnungen. Freilich erscheint es etwas post festum, wenn zu den schon vorhandenen verschiedenen Ableitungen der linearen Beziehung (H. Staudinger, J. Sakurada, M. L. Huggins usw.) heute noch neue Ableitungen gebracht werden[57]), während die experimentelle Grundlage dieser Rechnungen gleichzeitig immer weiter zusammenschrumpft und sich als Ausnahme- oder Grenzfall erweist. Wünscht man als Theoretiker nicht nur mathematische Korrektheit, innere Widerspruchslosigkeit usw., sondern auch möglichst engen Anschluß an das Experiment, so wird man in Zukunft von Ansätzen ausgehen müssen, die freilich zu Gleichungen 3. und im allgemeinsten Falle sogar 5. Grades führen, um den experimentellen *S*- und *SS*-Grundformen zu genügen. Ansätze in dieser Richtung liegen schon vor. Bekanntlich führt die Theorie von R. Eisenschitz zu einer Abhängigkeit der Viskosität mit n^2, diejenige von W. Kuhn[58]) zu der gleichen Abhängigkeit bei völlig starren Teilchen, bei knäuelungsfähigen Teilchen jedoch zu einer solchen mit $n^{0,5}$ bzw. n mit einem unbestimmten gebrochenen Exponenten. Erstere Funktion würde offenbar dem Anfangsast, letztere dem Endast der einfachen *S*-Kurve entsprechen, und es ergäbe sich rein formal die Aufgabe, eine Gleichung zu finden, welche diese beiden Funktionen im genannten Sinne vereinigt. Auf die gute Anwendbarkeit der Kuhnschen Gleichung mit variablen gebrochenen Exponenten haben bekanntlich R. Houwink[59]) und besonders A. Matthes[60]) in neuerer Zeit hingewiesen[61]). Daß auch sie die Erfahrung nicht erschöpfend darstellen kann, zeigen die Kurven dieser Arbeit. Am nächsten ist dieser neuen Aufgabe bisher vielleicht F. H. Müller[62]) gekommen, der in seiner Theorie die Gültigkeit der linearen Beziehung ausdrücklich auf ein Gebiet mittlerer Teilchengröße beschränkt, und im übrigen eine der *S*-Form entsprechende Abhängigkeit vorsieht.

Schließlich aber bereichert die Zusammenstellung und Ordnung zahlreicher unter sich sehr verschiedenartiger Funktionen zwischen Viskosität und Teilchengröße das Erscheinungsgebiet der Kolloidik selbst und befestigt frühere, auf kleinerer experimenteller Basis gezogene Folgerungen in wünschenswertester Weise, worin der Verfasser den größten Vorteil der neuen Sachlage erblicken möchte.

[56]) Man vergleiche hierzu auch die neueren Ergebnisse von The Svedberg (siehe Zellulosechemie **21**, 57, 1943) an Lösungen von Zellulose in Kuoxam, Nitrozellulose usw., deren mit Ultrazentrifuge und Strömungsdoppelbrechung bestimmte Molekulargewichte unter sich übereinstimmten, gegenüber den viskosimetrischen „Molekulargewichten" aber 5- bis 6mal höhere Werte ergaben.

[57]) Siehe die Abhandlung von P. P. Hermans im vorliegerden Heft sowie W. Kuhn, Helv. chim. acta **26**, 1394 (1943).

[58]) Schrifttum siehe bei W. Philippoff, Buch, l. c., oder auch bei W. Kuhn, Kolloid-Z. **62**, 269 (1933); **68**, 2 (1934); Z. angew. Chem. **48**, 858 (1936).

[59]) R. Houwink, J. prakt. Chem. **157**, 15 (1940).

[60]) A. Matthes, ibidem, **162**, 245 (1943).

[61]) Eine ähnliche Funktion: $\log \eta = k \cdot M^{0,5}$ schlägt P. Flory vor, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1057 (1940).

[62]) F. H. Müller, Bericht über die 4. Forschungstagung des Zellwolle-Ringes (Berlin 1943), 81.

17. Selbstverständlich bildet voranstehende zunächst formale Zusammenfassung und Ordnung der experimentell gefundenen Funktionen nur eine Ausgangsstellung für die nun einzusetzende Analyse der Kurven. Der Verfasser ist weit davon entfernt, hier mehr als Ansätze und Anregungen geben zu wollen bzw. zu können.

Eine der nächstliegenden Fragen ist die nach etwaigen Zusammenhängen zwischen Kurvenform und chemischer Konstitution, allerdings nicht nur des gelösten Eukolloids, sondern auch seines Dispersionsmittels. Für Prüfung dieser Frage sind in beistehender Tabelle I die oben bildmäßig vorgeführten Beispiele nochmals zusammengestellt. Es sei dabei an die Ausführungen von Abschnitt 14 erinnert, gemäß denen stets ein Beispiel der *S*-Gruppe sich theoretisch unter die *SS*-Gruppe einreihen läßt, aber nicht umgekehrt.

Es zeigt sich im großen ganzen, daß die einfachsten Fälle von *S*-Kurven nach dem bisherigen Material von homöopolaren Eukolloiden in ziemlich verschiedenartigen Lösungsmitteln geliefert werden, während besonders bei heteropolaren Eukolloiden die komplizierteren *SS*-Kurven zu finden sind. Typische, nicht oder nur wesentlich abgewandelte *S*-Kurven zeigen z. B. Polystyrol/Toluol, Kautschuk/Toluol, Polyvinylalkohol/Wasser usw. Freilich finden sich auch Fettsäureester, Polyamide und Zelluloseester in der *S*-Gruppe, doch kann es sich hier, wie erwähnt, um Anfangsäste von *SS*-Kurven handeln. Umgekehrt wird die bisher vollständigste *SS*-Kurve über das größte Dispersitätsgebiet von Zelluloseazetaten in *m*-Kresol und Chloroform gezeigt, und auch die charakteristischen Abwandlungen der *SS*-Kurve wie etwa SS_1 oder *RSS* finden sich bei Zelluloseestern, abgebauter Zellulose in Schweizerlösung usw. Freilich gibt es auch hier Ausnahmen, wie etwa die Polymethakrylsäure-Methylester/Azeton/Chloroform, die man nicht als heteropolare Verbindungen ansprechen kann, und die unzweifelhaft zur *SS*-Gruppe gehören. Die gegebene Regel hat also nur eine sehr beschränkte Gültigkeit.

Tabelle I.

S-Form und Abwandlungen:

P M	Polystyrol / Toluol
P M	Polyvinylchlorid / Dioxan / Tetrahydrofuran
P M	Polyvinylalkohol / Wasser
P M	Kautschuk / Toluol
P M	Hydrokautschuk usw. / Toluol
P K	Polyamide / H_2SO_4
P K	Polyoxyundekansäure / Benzol
P K	Fettsäureester / *m*-Kresol
P K	Nitrozellulose / Zyklohexanon
P K	Zelluloseazetat / Azeton

SS-Form und Abwandlungen:

P K	Zellulosetriazetat / *m*-Kresol / Chloroform
P K	Azetylzellulose / Azeton
P K	Abgebaute Zellulose / Schweizerlösung
P K	Nitrozellulose / Azeton usw.
P M	Polymethakrylsäure-Methylester / Azeton / Chloroform
P K	Hydroxydekansäuren / Tetrachloräthan
P K	Polyoxyundekansäure / Benzol
P K	Polyoxyäthylen-Glykole / Dioxan
P K	Amine und Diamide / Eisessig / *m*-Kresol

Besser scheint die Zuordnung zu sein, wenn man die chemische Genese der Eukolloide durch Polymerisation oder durch Polykondensation heranzieht, worauf den Verfasser sein Mitarbeiter Dr. H. Peter aufmerksam machte. In obenstehender Tabelle ist durch die Zeichen *PM* und *PK* die Art der Entstehung angedeutet. Man findet, daß vorwiegend Polymerisationseukolloide die einfachen *S*-Formen zeigen, während mit vorläufig einer Ausnahme (Polymethakrylsäure-Methylester) alle in der *SS*-Gruppe angeführten Fälle Polykondensationseukolloide sind. Ob sich diese Regel weiter bewährt, kann erst an einem noch viel umfangreicheren Material entschieden werden.

Weder Konstitution noch Art der chemischen Genese sind an und für sich imstande, das viskosimetrische Verhalten verständlich zu machen. Erst durch Verknüpfung dieser chemischen Variablen mit physikalischen wie Größe, Gestalt, Grad der inneren molekularen oder Hallerschen Beweglichkeit, Grad der autonomen wie der akzidentellen, beim Fließen wirksam werdenden Deformierbarkeit oder Knäuelungsfähigkeit, Kapazität und Intensität der Dispersionsmittelbindung, angefangen von chemischer Addition bis einschließlich der sterischen Immobilisation, aber auch durch Verknüpfung mit physikalisch-chemischen Größen wie Assoziation und Desassoziation des Dispersionsmittels durch den gelösten Stoff, umgekehrt mit der assoziierenden oder dissoziierenden Wirkung des Lösungsmittels usw. — werden die chemischen Erkenntnisse für das vorliegende hydrodynamische Problem aktiviert. Es gibt also von vornherein genügend Variablen für die Analyse von *S*- und *SS*-Kurven aller Abwandlungen und für die entsprechenden Gleichungen 3. und 5. Grades, und das Problem besteht zunächst einmal darin, möglichst einfache Fälle zu finden, bei denen möglichst viele dieser Variablen annähernd konstant bleiben und nur möglichst wenige variieren.

Zu der Frage, unter welchen Umständen man solche einfachsten Fälle erwarten kann, sei kurz die folgende Aufzählung gegeben, wobei der Verfasser freilich nicht viel Neues anbieten kann.

Beim Arbeiten mit maximal verdünnten Eukolloidsolen reduziert sich eine Anzahl von Viskositätsvariablen, wie z. B. Strukturviskosität,

Alterung, mechanische Vorbehandlung usw., nicht jedoch der Einfluß des Lösungsmittels. Daß man also beim Arbeiten mit lim $\eta sp/c$-Werten einfachere Verhältnisse erwarten darf als in konzentrierteren Lösungen ist sicher. Ebenso liegen ja schon verschiedene Hinweise vor auf „gute" und „schlechte" Lösungsmittel[63]), wobei in letzteren z. B. Polystyrol Sole mit deutlich stärkerem „Streulicht" bilden, d. h. also in gröber dispersem oder aber schwächer solvatisiertem Zustande auftreten. Vergleichbare Kurven in verschiedenem *L M* sollten ebenfalls experimentell zu verschieden verwickelten Fällen führen. Desgleichen werden oft bei höheren Temperaturen die Funktionen einfacher. Daß möglichst monodisperse Sole angestrebt werden müssen, ist ebenso klar wie experimentell schwierig durchführbar. Denn über die große Unsicherheit, die dem Begriff des mittleren Molekulargewichtes in polydispersen Systemen anhaftet, sind wir seit E. O. Kraemer und W. D. Lansing[64]) usw. orientiert.

Freilich darf man bei der Auswahl solcher Bedingungen nicht auch solche Variablen von vornherein für konstant ansehen, deren Konstanz nur aus theoretischen Gründen für wahrscheinlich gehalten wird. So ist der Verfasser im Gegensatz zu autoritativen Äußerungen im Schrifttum nicht der Meinung, daß in einer Reihe chemisch einheitlicher Eukolloide die Gestalt der Teilchen notwendigerweise bei allen Molekülgrößen dieselbe bleiben muß. Längere biegsame Fäden z. B. werden wahrscheinlich eine größere Knäuelungstendenz haben als kurze, was die durchschnittliche Gestalt der Teilchen und damit auch ihre hydrodynamische Wirksamkeit beeinflussen wird usw. Quantitative Hinweise auf solche Gestaltsänderungen geben Ultrazentrifugierung und Strömungsdoppelbrechung, und die letzten zitierten Arbeiten von The Svedberg enthalten ja schon Resultate im Sinne solcher systematischer Gestaltsänderungen von Zelluloseteilchen bei variierender Teilchengröße.

Daß aber das Interesse des Kolloidchemikers wie der zahlreichen Techniker, die mit konzentrierten Eukolloidsolen oder gar Gelen arbeiten, nicht auf extrem verdünnte Lösungen beschränkt ist, sondern daß auch z. B. die autonomen Veränderungen der Teilchengröße, wie sie durch Assoziation, Aggregation usw. bei höheren Konzentrationen entstehen, ebenfalls durch η_{sp}/c-Kurven bei verschiedenen c-Werten einmal miterfaßt werden müssen, sei nicht vergessen. So wichtig für die Theorien der Zustand maximaler Isolierung der in Lösung befindlichen Einheiten durch maximale Verdünnung ist, — für das Verhalten aller anderen Zustände kann dieser Ausnahmezustand gewiß nicht allein verantwortlich gemacht werden. Auch Anomalien wie Minima im mittleren Dispersitätsgebiet, negative Äste usw. würden möglicherweise beim Arbeiten mit konzentrierteren Lösungen stärker hervortreten.

18. Der Verfasser glaubt in vorliegender Arbeit eine weitgehende Bestätigung zunächst seiner 1935 aufgestellten *S*-Kurve als damals allgemeinster Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße erblicken zu dürfen. Das inzwischen dazu gekommene, genauer untersuchte und sich über ein größeres Dispersitätsgebiet erstreckende Material hat nun weiterhin zur Aufstellung der *SS*-Kurve als zur Zeit allgemeinsten Funktion geführt.

Die in Fig. 1 wiedergegebene *S*-Kurve aus dem Jahre 1935 ist auch von M. Samec in seinem bekannten Buche „Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie der Stärke" (Dresden 1941) aufgenommen worden. In einer kürzlich erschienen Besprechung des Buches sagt G. V. Schulz[65]) hierzu u. a.: „Ein Schönheitsfehler in dem Abschnitt über Viskosität (S. 387) ist es, daß dort die früher gelegentlich geäußerte Vermutung, daß zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht eine Funktion mit Maximum und Wendepunkt existiert, wofür bisher bekanntlich nirgends im ganzen makromolekularen Bereich ein experimenteller Beleg gefunden wurde, wie eine feststehende Tatsache besprochen wird (sogar mit einer Figur)[66]). — Man sollte doch derartige Antiquitäten aus neuzeitlichen Darstellungen fortlassen, da hierdurch nur die Diskussion von den wesentlichen Fragen abgelenkt wird."

Der Verfasser begnügt sich mit der Weitergabe dieser Erkenntnisse von G. V. Schulz auch an die Leser der Kolloid-Zeitschrift, zugleich mit dem Vorschlag, die Angelegenheit mehr von der heiteren Seite zu betrachten, deren Vorhandensein beim Anblick z. B. obenstehender Fig. 7 und 24 nach Daten von G. V. Schulz selbst nicht gut bestritten werden kann.

19. Schließlich bittet der Verfasser die Fachgenossen, ihn bzw. die Kolloid-Zeitschrift auf weitere Beispiele von *S*- oder *SS*-Kurven und ganz besonders auf solche Kurventypen aufmerksam zu machen, die vielleicht noch nicht in obiger Sammlung enthalten sind.

Zusammenfassung.

1. Zahlreiche Meßreihen aus dem Schrifttum über die Funktion Viskosität und Teilchengröße

[63]) Siehe z. B. schon R. Signer und R. Gross, Helv. chim. Acta **17**, 59, 335, 826 (1934).

[64]) Siehe W. Philippoff, Buch, 328ff.

[65]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **49**, 406 (1943).

[66]) Nämlich der *S*-Kurve, Fig. 1.

(Molekulargewicht) besonders von Lösungen eukolloider (makromolekularer) Stoffe werden graphisch dargestellt und geordnet.

2. Es ergeben sich zwei Grundformen, unter die sich bisher alle gefundenen Kurven bzw. Kurvenbruchstücke einordnen lassen: Die einfache, vom Verfasser schon 1935 erkannte *S*-Kurve, und die aus zwei *S*-Stücken sich zusammensetzende Doppel-*S*-Kurve (*SS*-Kurve).

3. Die geometrisch zulässigen Abwandlungen dieser zwei Grundformen werden entwickelt und graphisch vorgeführt.

4. Für praktisch fast alle diese Grundformen und ihre Abwandlungen werden experimentelle Beispiele aus dem Schrifttum vorgeführt.

5. Die Staudingersche Gerade ist nur ein Grenzfall der beiden angegebenen allgemeinen Kurvenformen, der nur ausnahmsweise auftritt. Die Husemannsche Horizontale ist nur ein Kurvenbruchstück, dessen notwendige und sinngemäße Verlängerung dieser Kurve ebenfalls ihre Ausnahmestellung nimmt.

6. Eine viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung als allgemeine Methode erscheint angesichts der aufgezeigten Mannigfaltigkeit der Funktionen, des bisher ungenügend beachteten großen Einflusses des Lösungsmittels usw. nicht möglich. Rein experimentell bestimmte K_m-Zahlen behalten ihren Wert als experimentelle Kennzahlen der betreffenden Lösungen, nicht jedoch als Kennzahlen der aufgelösten Stoffe unter Abstraktion vom Lösungsmittel, der Temperatur usw.

7. Es gibt nicht nur Viskositätserhöhungen, sondern auch Viskositätserniedrigungen durch Auflösung fester organischer Stoffe in Flüssigkeiten.

8. Die einfachsten Funktionen zwischen Viskositäts- und Teilchengröße scheinen homöopolare, durch normale Polymerisation entstandene Eukolloidsole zu geben, während die verwickelteren Formen besonders von Lösungen der heteropolaren Polykondensations-Eukolloide gezeigt werden.

9. Die bisherigen Ansätze zu einer mathematischen Erfassung dieser Funktionen werden kurz besprochen und auf die nunmehr nötige breitere Ausgangsbasis der künftigen Theorie verwiesen. Die in Rücksicht zu ziehenden Variablen werden aufgezählt wie die Möglichkeiten zur Realisierung möglichst einfacher experimenteller Fälle. — Eine zweite Mitteilung mit weiterem Material ist in Vorbereitung.

Aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Beiträge zur Theorie der Viskosität der Lösungen makromolekularer Substanzen.*)

II. Versuch zu einer einfachen Theorie der Viskosität makromolekularer Lösungen in extremer Verdünnung auf Grund der veränderlichen Knäuelgestalt.

Von J. J. Hermans (Utrecht, Holland). (Eingegangen am 10. August 1943)

In der vorangehenden Arbeit wurde betont, daß der Einfluß, den die Biegsamkeit der Molekülketten auf die hydrodynamischen Verhältnisse haben kann, in allen bisherigen Theorien über die Viskosität der verdünnten Lösungen makromolekularer Substanzen unberücksichtigt blieb. Es wurde dann weiter angegeben, in welcher Weise man die Viskositätserhöhung als Produkt aus einem Schubmodul χ und einer Relaxationszeit θ darstellen kann. Dabei ist der Schubmodul χ eine Folge der Verzerrung der geknäuelten Moleküle in dem Strömungsfeld, während θ die Zeit ist, die die Moleküle brauchen, um in die ursprüngliche Gestalt zurückzukehren. Wir werden zeigen, daß man in dieser Weise zu einer einfachen und anscheinend quantitativ richtigen Deutung der Viskositätserhöhung gelangt, die mit der empirischen Staudingerschen Regel im Einklang steht.

Nach Staudinger gilt

$$\eta_{rel} - 1 = \eta_{sp} = K_m P c, \qquad (1)$$

wo c die Konzentration in Gramm pro Liter bedeutet. Führt man die Konzentration c_g ein, welche die Anzahl Grundmole pro Liter angibt, und ist $M_g = M/P$ das Molekulargewicht eines Grundmoleküls, so wird $c = M_g c_g$, und

$$\eta_{sp} = K_m P M_g c_g = K_m M c_g. \qquad (2)$$

In dieser Form werden wir die Gleichung weiter unten verwenden.

Die experimentellen Schwierigkeiten in dem Gebiet kleinster Konzentrationen, wofür diese Gleichung gültig sein soll, sind oft sehr beträchtlich, vor allem wegen der Ungenauigkeit der Molekulargewichtsbestimmungen und wegen der störenden Uneinheitlichkeit der untersuchten Objekte in bezug auf die Kettenlänge. Manche der K_m-Konstanten sind denn auch im Laufe der Zeit von Staudinger überholt worden, und es läßt sich überhaupt zur Zeit nicht einwandfrei beurteilen, ob das Gesetz strenge Gültigkeit hat oder bloß eine angenäherte[1]).

*) Mitteilung Nr. 3—5 aus dem Institut für Zelluloseforschung Glanzstoff-AKU-HKI.

[1]) Abweichungen in dem Sinne, daß M in Glei-

Die theoretischen Betrachtungen, die hier entwickelt werden, zerfallen in zwei Teilaufgaben, die Ermittelung des Schubmoduls χ und die Ermittelung der Relaxationszeit θ.

1. Die Berechnung des Schubmoduls χ.

Um ausfindig zu machen, wie sich ein geknäueltes Molekül im Mittel in einem Strömungsfeld verhält, müssen wir über eine Statistik der Molekülgestalt verfügen. In den von Kuhn[2]) entwickelten statistischen Betrachtungen wird nun folgender Weg eingeschlagen: Es wird jedes Molekül in Strecken der Länge A zerlegt („Fadenelemente" nach Kuhn), und zwar so, daß die Orientierung eines jeden Gliedes praktisch unabhängig von der Orientierung aller anderen Glieder ist. Die Länge A ist immer größer als die Länge l_g des Grundmoleküls; sie hängt außer vom Valenzwinkel vor allem von dem Grad der Beweglichkeit der monomeren Reste untereinander ab. Schreibt man

$$A = s\, l_g, \tag{3}$$

dann ist s ein Maß für die Starrheit des Moleküls. Es sei weiter ν die Anzahl monomerer Reste, die man im Mittel braucht, um ein Glied der Länge A zu bilden. Im allgemeinen sind weder s noch ν ganze Zahlen, denn sie stellen beide nur Mittelwerte dar. Sie sind von derselben Größenordnung, und es ist offenbar immer $\nu > s$. Die Anzahl N der „A-Glieder" (Fadenelemente) im Molekül wird durch die Zahl ν und den Polymerisationsgrad P bestimmt zu

$$N = \frac{P}{\nu}. \tag{4}$$

Kuhn[2]) zeigte, daß die Molekülgestalt sich durch den Abstand r zwischen Anfangs- und Endpunkt charakterisieren läßt. Wird der Anfangspunkt zum Nullpunkt eines Koordinatensystems gewählt, so wird die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich der Endpunkt in dem Volumelement $d\tau$ mit Koordinaten x, y, z befindet:

$$\psi_0\, d\tau = c_0 e^{-\frac{3r^2}{2NA^2}} d\tau.$$

Dabei ist $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ und $d\tau = dx\, dy\, dz$.

chung (2) mit einem Exponenten < 1 versehen werden muß, sind von Staudinger durch eine Verzweigung der Kette gedeutet worden. Nach neueren Untersuchungen von A. Matthes J. prakt. Chem. **162**, 245 (1943) scheint diese Annahme jedoch nicht immer zuzutreffen. Jedenfalls aber darf die Gleichung (2) in einer Reihe von Fällen, insbesondere bei Zellulosederivaten, als experimentell gut begründet betrachtet werden. [G. V. Schulze, Z. physik. Chem. B **32**, 27 (1936); E. Husemann und G. V. Schulz, ebenda **52**, 1 (1942)]. Eine völlige Aufklärung der Verhältnisse muß der Zukunft vorbehalten bleiben.

[2]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); **76**, 258 (1936).

Wenn wir abkürzen

$$\mu^2 = \frac{3}{2NA^2}, \tag{5}$$

so läßt sich schreiben

$$\psi_0\, d\tau = c_0 e^{-\mu^2(x^2+y^2+z^2)}\, d\tau. \tag{6}$$

Die Konstante c_0 wird bestimmt durch die einfache Normierungsbedingung

$$\int\int\int \psi_0\, d\tau = 1,$$

wo die Integration über den ganzen zur Verfügung stehenden Raum zu erstrecken ist. Dieser „zur Verfügung stehende" Raum ist die Kugel vom Radius NA, weil dies die maximale Länge des Moleküls ist. Wegen des schnell abklingenden Verlaufs der Funktion ψ_0 darf man aber diese Kugel durch den unendlichen Raum ersetzen. Also

$$c_0 \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz\, e^{-\mu^2(x^2+y^2+z^2)} = 1.$$

$$c_0 = \frac{\mu^3}{\pi\sqrt{\pi}}. \tag{7}$$

Jetzt denken wir uns die Lösung derart deformiert, daß jeder Punkt in der Richtung x um einen Betrag u verschoben wird, der eine lineare Funktion der Koordinate z ist: $u = \gamma z$ (Fig. 1).

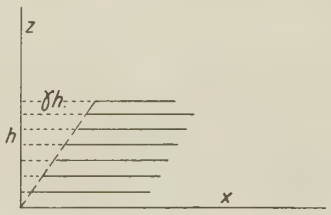


Fig. 1

Die neuen Koordinaten gehen dann aus den ursprünglichen durch die folgende einfache Transformation hervor:

$$x' = x + u = x + \gamma z;\quad y' = y;\quad z' = z.$$

Diese Deformation möge sich innerhalb einer Zeit vollziehen, die klein ist verglichen mit der Relaxationszeit θ, die die Makromoleküle brauchen, um ihre Gestalt merklich zu ändern. Es ist dann nach erfolgter Deformation die Verteilung der Molekülendpunkte durch

$$\psi\, d\tau = c_0 e^{-\mu^2[(x-\gamma z)^2+y^2+z^2]}\, d\tau \tag{8}$$

bestimmt. Daß die Konstante c_0 hier den gleichen Wert hat wie c_0 in Gleichung (6), läßt sich leicht zeigen durch Integration über den unendlichen Raum, oder auch durch Auswertung des Funktionaldeterminanten:

$$\begin{pmatrix} x'y'z' \\ x\,y\,z \end{pmatrix} = 1.$$

Die Änderung der Verteilungsfunktion ψ hat nun eine Entropieabnahme zur Folge, die wir

dem Boltzmannschen Ansatz gemäß leicht berechnen. Und zwar ist[3]):

$$s - s_0 = -k \int\int\int d\tau\, \psi \ln(\psi/\psi_0),$$

wo k die Boltzmannsche Konstante ist. Also:

$$s - s_0 = -k c_0 \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz$$

$$(2\mu^2\gamma\, x z - \mu^2\gamma^2 z^2)\, e^{-\mu^2[x^2 + y^2 + (1+\gamma^2)z^2 - 2\gamma x z]}.$$

Man integriert am bequemsten zuerst nach x, und nachher nach z. Die Auswertung ergibt

$$s - s_0 = -\frac{1}{2} k \gamma^2.$$

Ist G die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit der Lösung, dann wird offenbar die zusätzliche Entropie pro Volumeinheit

$$S - S_0 = -\frac{1}{2} k G \gamma^2.$$

Weil die innere Energie der Knäuel sich nicht geändert hat, ist die zusätzliche freie Energie pro Volumeinheit

$$F - F_0 = \frac{1}{2} k T G \gamma^2.$$

Andererseits ist bekanntlich, wenn χ den Schubmodul vorstellt, bei einer Deformation der hier betrachteten Art die elastische potentielle Energie pro Volumeinheit gleich $^1/_2 \chi \gamma^2$. Dies bedeutet also, daß

$$\chi = kTG\,. \qquad (9)$$

In der vorangehenden Arbeit wurde schon angegeben, wie dieser Schubmodul zur Berechnung der Viskosität auszuwerten ist. Es sei an dieser Stelle nur noch darauf hingewiesen, daß der obenstehende χ-Wert bloß ein angenäherter sein kann. Dies rührt daher, daß nur die Koordinaten x, y, z des Molekülendpunktes in die Verteilungsfunktion ψ eingehen. Die zwei Moleküle der Fig. 2 haben gleiche x-, y-, z-Werte, aber sehr verschiedene Gestalt, und es ist sofort klar, daß sie auf die obenbeschriebene Verzerrung des Volumelements in sehr verschiedener Weise reagieren werden. Zur genauen Berechnung des Schubmoduls sollte man also über eine genaue Statistik aller Fadenelemente verfügen.

Fig. 2

[3]) J. J. Hermans, Kolloid-Z. **103**, 210 (1943).

Offenbar würde eine solche genauere Rechnung zu einem Schubmodul führen, der etwas größer als kTG ausfällt. Denn die Moleküle, die teilweise oberhalb oder unterhalb der punktierten Linien a und b der Fig. 2 hervorragen, werden stärker verzerrt, als dies in unserer einfachen Rechnung zum Ausdruck kommt. Es scheint uns aber, daß wir vorläufig auf diese kompliziertere Theorie verzichten dürfen, weil wir ohnehin bei der weiteren Durchführung einige Unsicherheiten mit in Kauf nehmen müssen. Es sind z. B. auch die durch (3) und (4) definierten Größen s und ν nur größenordnungsmäßig bekannt.

2. Die Relaxationszeit θ.

Eine Formel für die Relaxationszeit θ wurde bereits an anderer Stelle abgeleitet[4]). Der dort eingeschlagene Weg war der folgende: es liege für die Molekülendpunkte irgendein Verteilungsgesetz ψ vor, das von der wahrscheinlichsten Verteilung ψ_0 abweicht. Mit welcher Geschwindigkeit wird sich die Verteilung ψ_0 wieder herstellen, wenn man die Moleküle sich selbst überläßt? Es wurde für eine spezielle Anfangsverteilung diese Frage gelöst, und zwar zeigte es sich, daß die Differenz $\psi - \psi_0$ nach einem Gesetz der Form $\exp(-t/\theta)$ abklingt, wo θ eine Relaxationszeit ist, die mit den Größen N und A zusammenhängt.

Seitdem wurde es dem Verfasser bekannt, daß Frenkel[5]) bereits früher aus ähnlichen Überlegungen eine Formel für diese Relaxationszeit abgeleitet hat. Nur findet er, durch einen Rechenfehler, für θ den doppelten Wert. Weiter beschränkt er sich auf das eindimensionale Problem. Wir werden weiter unten die Frenkelsche Methode auf die vollständige dreidimensionale Diffusionsgleichung anwenden, weil sie unabhängig von der Anfangsverteilung zum Ziel führt. Für den Leser, der nicht an den mathematischen Einzelheiten interessiert ist, dürfte die folgende Überschlagsrechnung genügen:

Wie in der erwähnten Arbeit[4]) ausgeführt wurde, stellt die Verteilung ψ_0 ein Diffusionsgleichgewicht dar, wobei dem Diffusionsbestreben der Molekülendpunkte durch eine Kraft der Größe $2kT\mu^2\vec{r}$ das Gleichgewicht gehalten wird. Es sei nun λ die Reibung, die zu überwinden ist, wenn der Molekülendpunkt in bezug auf den Anfangspunkt mit der Geschwindigkeit eins bewegt wird. Wenn wir dann die Diffusion vernachlässigen, bekommt man eine Bewegungsgleichung der einfachen Form

$$-\lambda \frac{dr}{dt} = 2kT\mu^2 r, \qquad (10)$$

[4]) J. J. Hermans, Kolloid-Z. **103**, 210 (1943).

[5]) J. Frenkel, Acta Physicochim. URSS **9**, 235 (1938).

das heißt

$$r = C e^{-\frac{2kT\mu^2}{\lambda} t}.$$

Die Relaxationszeit ist somit

$$\theta = \frac{\lambda}{2kT\mu^2} = \frac{\lambda NA^2}{3kT}.$$

Durch die Berücksichtigung der Diffusion wird zwar die Bewegungsgleichung weniger einfach; für θ findet man aber genau dieselbe Gleichung. Um dies zu zeigen, schreiben wir die vollständige Diffusionsgleichung. Die Geschwindigkeit des Molekülendpunktes als Folge der Kraft $2kT\mu^2 \vec{r}$ ist

$$\vec{u_1} = -\frac{2kT\mu^2}{\lambda} \vec{r}$$

in der Richtung $+r$. Sie hat einen Strom der Stärke

$$\psi \vec{u_1} = -\frac{2kT\mu^2}{\lambda} \psi \vec{r}$$

zur Folge, weil ψ die Anzahl der Endpunkte im Element $d\tau$ ist. Überdies gibt es einen Strom der Stärke

$$\psi \vec{u_2} = -D \operatorname{grad} \psi$$

als Folge der Brownschen Bewegung, wo die Diffusionskonstante D bekanntlich durch die absolute Temperatur und die Reibungskonstante bestimmt ist[6]:

$$D = \frac{kT}{\lambda} \tag{11}$$

insgesamt also

$$\psi \vec{u} = -D (\operatorname{grad} \psi + 2\mu^2 \psi \vec{r}).$$

Schließlich wird, mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\operatorname{div} (\psi \vec{u})$$

folgende Diffusionsgleichung erhalten

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D \operatorname{div} (\operatorname{grad} \psi + 2\mu^2 \psi \vec{r}). \tag{12}$$

Aus dieser allgemeinen Diffusionsgleichung läßt sich eine Relaxationsgleichung der Form (10) für die Mittelwerte x, y oder z ableiten. Wenn man nämlich die Gleichung (12) mit x multipliziert und über dem ganzen x-, y-, z-Raum integriert, so erhält man

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = D \int\int\int d\tau \cdot x \operatorname{div} (\operatorname{grad} \psi + 2\mu^2 \psi \vec{r}).$$

Nun ist aber, für einen beliebigen Vektor $\vec{v}$:

$$x \operatorname{div} \vec{v} = \operatorname{div} (x\vec{v}) - (\operatorname{grad} x) \cdot \vec{v} = \operatorname{div} (x\vec{v}) - v_x.$$

Wendet man weiter den Integralsatz der Divergenz an, so wird

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = D \int\int d\sigma \left(x \frac{\partial \psi}{\partial r} + 2\mu^2 \psi x r\right) - D \int\int\int \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} + 2\mu^2 \psi x\right) d\tau,$$

wo das erste Integral über die den ganzen Raum umschließende Kugeloberfläche zu erstrecken ist. Weil aber ψ für große Werte von x, y, z exponentiell abklingt, verschwindet dieses erste Integral und, aus demselben Grund, auch das vorletzte. Man erhält deshalb die einfache Relaxationsgleichung für $\bar{x}$:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = -2\mu^2 D \bar{x}, \tag{10*}$$

deren Relaxationszeit offenbar folgenden Wert hat:

$$\theta = \frac{1}{2\mu^2 D} = \frac{\lambda NA^2}{3kT}. \tag{13}$$

Es soll nun untersucht werden, wie der Reibungsfaktor λ mit den Moleküldimensionen zusammenhängt. Dabei darf angenommen werden, daß die Fadenelemente der Länge A ungefähr die Kugelgestalt haben. Bei Polystyrol z. B. ist die Länge A sogar kleiner als die Dicke des Monomers. Der Reibungsfaktor wäre alsdann etwa

$$6\pi\eta_0 \frac{A}{2} N,$$

wo η_0 die Viskosität des Lösungsmittels ist. Offenbar soll man aber mit einem Reibungsfaktor rechnen, der rund viermal kleiner ist. Denn erstens wird in Wirklichkeit der Molekülanfangspunkt nicht festgehalten. Es diffundieren vielmehr die beiden Endpunkte zueinander hin. Wie schon von Smoluchowski[7]) zeigte, hat dies eine Verdoppelung der Diffusionskonstante D zur Folge. Wenn nämlich zwei Systeme unabhängig voneinander eine Diffusionsbewegung ausführen, so gilt ganz allgemein, daß die Diffusionskonstante der Relativbewegung die Summe der beiden Einzeldiffusionskonstanten ist.

Zweitens wird, wenn der Molekülendpunkt eine Strecke δ zurücklegt, von den sämtlichen Fadenelementen der Kette im Mittel nur etwa $^1/_2\,\delta$ zurückgelegt. Mit diesen beiden Korrekturen erhalten wir für den Reibungsfaktor λ den Wert $3\pi/4 \cdot \eta_0 AN$. Sagen wir etwa

$$\lambda = 2\eta_0 AN. \tag{14}$$

Zwar sollte man überdies berücksichtigen, daß der Abstand der Fadenelemente untereinander zu klein ist, um die Stokessche Formel anzuwen-

[6]) A. Einstein, Ann. Physik **17**, 549 (1905); **19**, 371 (1906).

[7]) M. v. Smoluchowski, Physik. Z. **17**, 569 (1916).

den[8]), und daß man deshalb eigentlich mit einem etwas kleineren Effektiv-Radius rechnen sollte. Auch dürfte der Reibungsfaktor für längliche Fadenelemente etwas kleiner sein. Man überzeugt sich aber leicht an Hand der diesbezüglichen Formeln[9]), daß die Änderungen, die man aus diesem Grunde in λ vorzunehmen hätte, nur geringfügig sind, weil die Bewegung der Fadenelemente bald in der Richtung ihrer Längsachse, bald senkrecht dazu stattfindet. Und überdies haben wir auch noch keine Rotationen berücksichtigt, die natürlich ebensogut unvermeidlich sind. Aus allen diesen Gründen glauben wir annehmen zu dürfen, daß der Wert (14) für λ sicher nicht zu hoch geschätzt wurde. Es wird dann die Relaxationszeit

$$\theta = \frac{2}{3}\eta_0 \frac{N^2 A^3}{kT}.$$

Führt man schließlich, statt N und A, den Polymerisationsgrad P und die Länge l_g des Grundmoleküls ein, so wird

$$\theta = \frac{2}{3}\eta_0 \frac{s^3}{\nu^2}\frac{l_g^3 P^2}{kT}. \qquad (15)$$

Für die meisten Lösungsmittel ist $\eta_0 \sim 10^{-2}$; weiter ist l_g einige Male 10^{-8}, und man findet für die Größenordnung von θ bei Zimmertemperatur:

$$\theta \sim 5 \cdot 10^{-12} P^2$$

Zum Schluß möge noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß der obige Wert für λ nur eine Abschätzung darstellt. Es fehlt z. B. in dieser Darstellung jede Angabe über die „Voluminosität", eine Größe, auf der in manchen Betrachtungen über Viskosität ein großes Gewicht gelegt wird. Es wäre durchaus möglich, um in dem Stokesschen Radius, der in der Größe λ eine Rolle spielt, eine Korrektur aufzunehmen, die etwaigen Solvatations- oder anderen Volumbeanspruchungseffekten Rechnung trägt. Wir haben nur deshalb darauf verzichtet, um nicht mit noch weiteren unbestimmten (oder nur größenordnungsmäßig bestimmten) Konstanten rechnen zu müssen. In Spezialfällen dürfte aber eine derartige Korrektur angebracht sein (ein Beispiel weiter unten bei Zellulosenitrat, Tabelle II und Fußnote 15).

[8]) Eben aus diesem Grunde schrieben wir $\lambda = 2\eta_0 NA$ statt $2\eta_0 Pl_g$, ein Ansatz, der auch sehr naheliegend gewesen wäre. Weil aber die Bewegungen eines Fadenelementes als etwas weitgehender unabhängig von derjenigen der anderen Fadenelemente betrachtet werden dürfte, als dies mit der Bewegung der monomeren Reste der Fall wäre, möchten wir dem Ansatz (14) den Vorzug geben. Übrigens ist der Unterschied für unseren Zweck nicht sehr wichtig. Es würde nur in den weiteren Formeln die Größe s^3/ν^2 durch s^2/ν zu ersetzen sein.

[9]) J. M. Burgers, Second Report on Viscosity and Plasticity (Amsterdam 1938), 122.

3. Die Viskosität.

Durch Anwendung der Gleichungen (9) und (15) erhält man für die Viskosität der Lösung

$$\eta = \eta_0 + \chi\theta = \eta_0 + \frac{2}{3}\eta_0 \frac{s^3}{\nu^2} l_g^3 G P^2$$

$$\eta_{sp} = \frac{2}{3}\frac{s^3}{\nu^2} l_g^3 G P^2.$$

Hier ist G die Anzahl Makromoleküle pro Volumeinheit der Lösung, P der Polymerisationsgrad und l_g die Länge des Grundmoleküls. Die Zahlen s und ν sind durch die Gleichungen (3) und (4) definiert. Führen wir nun die Konzentration c_g ein, d. h. die Anzahl Grundmole im Liter, so wird

$$G = \frac{L c_g}{1000 P},$$

wo $L = 6 \cdot 10^{23}$ die Avogadrosche Zahl bedeutet. Mit dem Molekulargewicht $M_g = M/P$ des Grundmoleküls erhält man dann schließlich

$$\frac{\eta_{sp}}{c_g} = \frac{4 s^3}{\nu^2}\frac{l_g^3}{M_g} \cdot 10^{20} M.$$

Dies ist genau die Staudingersche Beziehung (2) mit

$$K_m = \frac{4 s^3}{\nu^2}\frac{l_g^3}{M_g} \cdot 10^{20}. \qquad (16)$$

Wie diese Beziehung es verlangt, ist K_m unabhängig vom Lösungsmittel, wenigstens solange die Zahlen s, ν sich nicht merklich mit dem Lösungsmittel ändern. In der Tabelle I sind einige der Staudingerschen K_m-Konstanten ausgewertet[10]) Wir haben dort s^3/ν^2 nach Gleichung (16) berechnet.

Um daraus s zu finden, sollte man das Verhältnis ν/s kennen. Man dürfte etwa das Richtige treffen, wenn man $\nu/s = 1{,}5$ setzt, was zu den in der Tabelle I angeführten s-Werten führt. Für Polystyrol wurde ein s-Wert ähnlicher Größenordnung aus der Doppelbrechung des gedehnten Polystyrols berechnet. Diese Doppelbrechung zeigt nämlich[11, 3]), daß die optische Anisotropie des Fadenelementes etwa das dreifache der optischen Anisotropie eines monomeren Restes ist. Weil die monomeren Reste im Fadenelement im Mittel eine stark gewinkelte Anordnung zeigen, heben sich die optischen Anisotropiebeiträge teilweise auf, und es ist deshalb ein Starrheitsmaß $s = 6$ vollständig mit den Ergebnissen der Doppelbrechung verträglich. Auch die s-Werte der Zellulosederivate dürften vernünftig erscheinen. F. H. Müller[12]) schätzt z. B. die Länge A des Fadenelementes der Zellulose auf 30 bis 40 Å,

[10]) H. Staudinger, „Organ. Kolloidchemie", (Braunschweig 1940), 54, 141, 163, 164.

[11]) W. Kuhn und F. Grün, Kolloid-Z. **101**, 248 (1942).

[12]) F. H. Müller, Kolloid-Z. **95**, 144 (1941).

Tabelle I.

Substanz	Lösungsmittel	$10^8 l_g$	M_g	$10^4 K_m$	s^3/ν^2	s etwa
Paraffine	Benzol	1,3	14	0,93	1,5	3
Polystyrole	Benzol	2,5	104	1,8	3	6
Zellulose	Schweizers Reagens	5,2	162	5	1,5	3[13])
Zellulosenitrat	Azeton	5,2	275	11	5,5	12
Zellulosenitrat	Butylazetat	5,2	275	14	7	16
Cellit	Azeton	5,2	250	9	4	9
Zellulosetriazetat	Chloroform	5,2	290	5,3	2,8	6
Zellulosetriazetat	m-Kresol	5,2	290	6,3	3,3	7
Methylzellulose	Wasser	5,2	350	11	6,9	15

was etwa 10 monomeren Resten entsprechen dürfte.

Wir führen in Tabelle II noch einige Ergebnisse Wannows[14]) an. Sie zeigen den ausgeprägten Gang von K_m mit dem Stickstoffgehalt des Zellulosenitrats. Auf den ersten Blick könnte dies merkwürdig erscheinen. Wenn man aber bedenkt, daß die Anzahl der NO_2-Gruppen pro Glukoserest von etwa 2 bis fast 3 ansteigt, und die Raumerfüllungsverhältnisse längs der Kette sich somit ganz bedeutend ändern, so wird die große Änderung der „Starrheit" leicht verständlich[15]), von etwaigen Solvatationseffekten ganz zu schweigen.

Tabelle II.
Zellulosenitrat in Azeton[14]).

Proz.N	M(osmot.)	M_g	P	$10^4 K_m$	Anzahl NO_2 pro C_6	s^3/ν^2
13,79	52900	291	182	17,7	2,9	9,2
13,60	51200	288	178	17,4	2,8	9,0
12,75	48100	275	175	13,0	2,5	6,4
12,11	45800	265	173	11,6	2,2	5,5
10,70	42600	245	174	9,7	1,8	4,3

Im Lichte der hier entwickelten Theorie dürfte es weiter von Interesse sein, an einigen Beispielen den Einfluß des Lösungsmittels zu verfolgen. Wie wir schon in der vorangehenden Arbeit erwähnten, möchten für diesen Einfluß noch andere Anhaltspunkte zu finden sein[16]). Die Tabelle III gibt einige Zahlen für Kautschuk, und Tabelle IV für eine azetonlösliche Azetylzellulose. Sie wurden den Sakuradaschen Arbeiten[17]) entnommen. Das Molekulargewicht wurde nicht angegeben; wir können die Zahlen also nur untereinander vergleichen und haben aus diesem Grunde die Lösungsmittel nach steigendem η_{sp}/c, d. h. nach steigendem s^3/ν^2-Wert, geordnet.

Tabelle III. Kautschuk in verschiedenen Lösungsmitteln[17]).

Lösungsmittel	Petr.-Äther	$CHCl_3$	Tetralin	C_6H_5Cl	CS_2	C_6H_6	CCl_4
η_{sp}/c	5,05	5,85	5,92	6,21	6,33	6,85	7,94

Tabelle IV. Azetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln[17]).

Lösungsmittel	m-Kresol			Azeton			Methylazetat			Pyridin			Essigsäure		
η_{sp}/c	1,18	1,11	1,04	1,44	1,21	1,05	1,61	1,31	1,11	1,54	1,36	1,16		1,46	1,22
Temperatur	10°	25°	40°	10°	25°	40°	10°	25°	40°	10°	25°	40°	10°	25°	40°

Aus der Tabelle IV kann man weiter schließen, daß η_{sp}/c mit steigender Temperatur sinkt, in Übereinstimmung mit der Erwartung, daß die Biegsamkeit der Kette durch Temperatursteigerung vergrößert, d. h. die Starrheit verkleinert wird. Eine Abnahme der spezifischen Viskosität mit steigender Temperatur läßt sich durch die hydrodynamische Theorie nicht erklären, es sei denn, daß man sie auf Solvatationseffekte zurückführt. Daß der in Tabelle IV angeführte Temperatureinfluß kein zufälliger ist, wird durch Messungen von Meyer

[13]) Nach früheren Messungen Staudingers hat $10^4 K_m$ für Zellulose den Wert 8 bis 10, statt 5: H. Staudinger und H. Eilers, Berichte **68**, 1611 (1935). Für Zellulose in Phosphorsäure wird sogar ein Wert $10^4 K_m = 18$ erwähnt (d. h. $s \cong 20$): W. Philippoff, „Viskosität der Kolloide" (Dresden und Leipzig 1942), 364.

[14]) H. A. Wannow, Kolloid-Z. **102**, 29 (1943).

[15]) Dabei wäre überdies zu beachten, daß der für den Reibungsfaktor maßgebende Stokessche Radius mit zunehmendem NO_2-Gehalt größer wird.

[16]) H. A. Stuart, Naturwiss. **31**, 123 (1943). — A. Lüttringhaus, Naturwiss. **30**, 40 (1942).

[17]) I. Sakurada, J. Soc. chem. Ind. Japan **37**, 468 (1934); I. Sakurada und K. Tanaka, ebenda, S. 470; M. Taniyuchi u. I. Sakurada, ebenda, S. 486.

und v. d. Wyk[18]) sowie auch von Daneš[19]) bestätigt. Diese Autoren fanden eine Abnahme von η_{sp} mit steigender Temperatur, und zwar von ähnlicher Größenordnung.

Wenn wir auf die erhaltenen Ergebnisse zurückblicken, so läßt sich folgendes sagen. Die Theorie gibt eine quantitative Deutung der η_{sp}/c-Werte, während sie bedeutend einfachere Gestalt hat als die hydrodynamische. Zwar könnte man den Einwand erheben, daß eine gewisse Willkür in der Wahl der Größen s und ν bestehen bleibt. Es ist aber zu beachten, daß diese Willkür letzten Endes von der Anwendung des Kuhnschen Begriffes des statistischen Fadenelementes herrührt. Es ist eben dieser Begriff, dem die Kuhnsche Statistik ihre allgemeine Anwendbarkeit verdankt. Wenn es in einigen Spezialfällen auch möglich sein dürfte, diese Willkür zu vermeiden, so wäre damit also zugleich die Anwendungsmöglichkeit sehr wesentlich eingeschränkt.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß man für den ganzen hier berechneten Effekt auch die Burgerssche Theorie zum Ausgangspunkt wählen kann. Burgers[20]) zeigte nämlich, daß man die Viskositätserhöhung dadurch beschreiben kann, daß man die gelösten Teilchen durch Kräfte ersetzt, welche die strömende Flüssigkeit angreifen. Die durch diese Kräfte bedingte zusätzliche Strömung äußert sich in einer erhöhten Viskosität. Nun läßt sich aber das Bestreben des verzerrten Moleküls, um in die wahrscheinlichere Gestalt zurückzukehren, durch eine Spannung innerhalb des Knäuels beschreiben, und auf diese Spannung kann die Burgerssche Betrachtung angewandt werden. Wegen der ziemlich weitgehenden mathematischen Ausführung werden wir an einer anderen Stelle auf diese Rechnung eingehen. Es läßt sich dabei noch ein wichtiger Punkt klarlegen, der darin besteht, daß das von uns entwickelte Bild in dem Gebiet verdünntester Lösungen keine Strukturviskosität zuläßt. Dies ist deshalb wichtig, weil die hydrodynamische Theorie für stäbchenförmige Teilchen zu einer Viskosität führt, die von der Scherkraft abhängt, und zwar weil die Brownsche Bewegung bei zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle immer mehr hinter die Tendenz zur Orientierung in dem Strömungsfeld zurücktritt. Das biegsame geknäuelte Molekül kennt aber diesen Effekt nicht. Zwar wird es bei zunehmender Scherkraft immer mehr in der Strömungsrichtung gestreckt. Die dadurch bedingte Abnahme in dem Viskositätsbeitrag wird aber durch die Vergrößerung der im Molekül auftretenden Spannung genau kompensiert.

Diese Unabhängigkeit der Viskosität von der Scherkraft läßt sich (in etwas weniger durchsichtiger Weise) auch aus den Formeln des zweiten Abschnittes beweisen. Sie rührt im wesentlichen daher, daß die Gleichung (10) bzw. (10*) nicht etwa nur angenähert, sondern völlig exakt ein einfaches Relaxationsgesetz darstellt. Der Spannung innerhalb des Knäuels, die genau proportional der linearen Ausdehnung des Moleküls ist, genügt deshalb völlig exakt die Maxwellsche Relaxationsgleichung. Weil weder der Schubmodul χ noch die Relaxationszeit θ das Geschwindigkeitsgefälle enthalten, ist auch die Viskosität $\eta = \chi\,\theta$ von diesem Gefälle unabhängig.

Zusammenfassung.

Die gelösten Makromoleküle werden als biegsame Knäuel betrachtet, die beim Anlegen eines Geschwindigkeitsgefälles durch das Strömungsfeld deformiert werden. Gemäß den Kuhnschen statistischen Betrachtungen läßt sich dann der Schubmodul χ berechnen, zu dem diese Molekülverzerrung Anlaß gibt.

Die deformierten Moleküle brauchen eine gewisse Zeit, die Relaxationszeit θ, um in die wahrscheinlichere Gestalt zurückzukehren. Das Produkt $\chi\,\theta$ stellt den Viskositätsbeitrag der gelösten Moleküle dar.

Diese einfache Theorie führt zu der Staudingerschen Viskositätsbeziehung, und zwar läßt sich die Viskositätserhöhung quantitativ verstehen. Die Endformel enthält einen Faktor, der sich mit dem „Streckungsgrad" der geknäuelten Moleküle ändert. Der daraus berechnete Streckungsgrad erweist sich in allen untersuchten Fällen als vernünftig. Die Formel dürfte umgekehrt eine Möglichkeit bieten, diesen Streckungsgrad in Abhängigkeit von dem Lösungsmittel und der Temperatur zu verfolgen.

* * *

Nachschrift.

Als wir diese Arbeiten bereits abgeschlossen hatten, wurde uns erst die interessante Abhandlung F. H. Müllers[21]) bekannt, die mit den unserigen viele Berührungspunkte bietet und das Viskositätsproblem ebenfalls vom gleichen Standpunkt der veränderlichen Knäuelgestalt der Moleküle betrachtet. Insbesondere weist er auch auf den Zusammenhang der Proportionalitätskon-

[18]) K. H. Meyer und A. van der Wyk, Kolloid-Z. **76**, 287 (1936).
[19]) V. Z. Daneš, Kolloid-Z. 68, 110 (1934).
[20]) Siehe Fußnote 9.
[21]) F. H. Müller, Vierte Forschungstagung, Zellwolle- und Kunstseide-Ring, Weimar, Beih. Die Chemie **47**, 81 (1943).

stante mit der Biegsamkeit der Ketten hin und diskutiert den Einfluß des Lösungsmittels auf die Knäuelgestalt. Auch mit der von dem einen von uns (P. H. H.) schon vor einigen Jahren hervorgehobenen Veränderlichkeit der Knäuelung beim Quellen und Entquellen[22]) finden sich hier manche Berührungspunkte.

Doch halten wir einige wesentliche Punkte, auf die F. H. Müller seine quantitativen Betrachtungen gründet, nicht für einwandfrei. Nach Müller wäre die lineare Dimension des Knäuels in der Lösung nicht proportional $\sqrt{P}$, sondern proportional P, weil der Knäuel durch das Lösungsmittel „aufgeweitet" wird. Erst in dem kompakten Zustand würde die Kuhnsche Statistik wieder zu einer Länge proportional $\sqrt{P}$ führen. Dabei wird aber übersehen, daß die ursprüngliche Kuhnsche Rechnung[2]) eben für das völlig freie Molekül gegeben wurde. Unseres Erachtens kann die Aufweitung des Knäuels durch das Lösungsmittel nur darin zum Ausdruck kommen, daß das statistische Fadenelement etwas größer zu wählen ist, die Anzahl der statistischen Fadenelemente im Molekül also etwas kleiner wird. Dadurch werden die Dimensionen des Knäuels vom Lösungsmittel abhängig. Für ein bestimmtes Lösungsmittel bleibt aber die Proportionalität zwischen Moleküllänge und $\sqrt{P}$ erhalten. Die Müllersche Betrachtung, die zu einer Länge proportional P führt, scheint uns auf einem prinzipiellen Irrtum zu beruhen. Es wird nämlich so gerechnet, als ob die P monomeren Reste des Moleküls in erster Näherung als völlig frei betrachtet werden dürfen. Es entspricht dann diesen monomeren Resten ein osmotischer Druck kTP/V, wo V das Volum des Knäuels darstellt. Ein solcher Schluß wäre aber nur gestattet, wenn die monomeren Reste tatsächlich untereinander vertauschbar wären[23]), was für das wirkliche Molekül eben nicht zutrifft.

Weiter wird die Biegsamkeit der Kette von Müller in einer ziemlich spekulativen Weise in Rechnung gesetzt. Und zwar wird angenommen, daß der Viskositätsbeitrag des Knäuels sich aus dem entsprechenden Beitrag einer starren Kugel berechnen läßt, wenn man diesen Beitrag mit einem Faktor $(E/E_0)^2$ multipliziert, wo E_0 die Elastizität des starren Gerüstes und E diejenige des biegsamen Knäuels darstellt. Dabei wird auch der Ansatz $E \sim P^{-1/3}$ verwendet, der von Müller aus früheren Überlegungen abgeleitet wurde[24]). Dieser Ansatz scheint uns aber in theoretischer Hinsicht ungenügend begründet zu sein. Jedenfalls führt die Kuhnsche Statistik nicht zu einer Proportionalität von E mit $P^{-1/3}$, und es wurde denn auch schon früher von Kuhn und Grün[25]) zu diesem Müllerschen Ansatz Stellung genommen. Weil diese beiden Annahmen: Proportionalität des Knäuelvolums mit P^3 und Proportionalität der Elastizität mit $P^{-1/3}$, die Grundlage der Müllerschen Theorie bilden, glauben wir seiner Ableitung der Staudingerschen Beziehung nicht beistimmen zu können.

Ergänzung zur Nachschrift:

Übrigens sei, um Mißverständnisse zu vermeiden, noch ausdrücklich betont, daß wir mit der obigen einfachen Ableitung der Staudingerschen Viskositätsregel nicht behaupten wollen, daß mit dieser Regel das letzte Wort gesagt sei. Wie schon am Anfang hervorgehoben wurde, scheint uns die Frage nach der Gültigkeit dieser Regel experimentell noch nicht einwandfrei gelöst zu sein. Daß auch in theoretischer Hinsicht noch manches zu vervollständigen ist, dürfte ohne weiteres klar sein. Wir glauben aber wenigstens gezeigt zu haben, daß das Bild des geknäuelten Moleküls in einfacher und klarer Weise zu einem Verständnis des viskosen Verhaltens führt, und es möge einer genaueren Rechnung vorbehalten bleiben, die Unvollkommenheiten in der Staudingerschen Beziehung klarzulegen. Der Erfolg der obigen Rechnungsmethode beweist, daß man dabei vorzugsweise von dem Bilde des biegsamen Knäuels ausgehen soll, um so mehr, weil dieses Bild nicht nur die Viskosität, sondern auch die Strömungsdoppelbrechung quantitativ zu erfassen vermag. Darüber wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

[22]) P. H. Hermans, Chem. Weekbl. **38**, 566 (1941), Kautschuk **18**, 30 (1942); Kolloid-Z. **96**, 311 (1941).

[23]) Vergleich E. Hückel, Z. Elektrochem. **42**, 753 (1938).

[24]) F. H. Müller, siehe Fußnote 13.

[25]) Siehe Fußnote 12.

Aus der Kolloidchemischen Abteilung des Instituts für allgemeine Chemie der königl. ung. Pázmány-Péter-Universität Budapest (Ungarn).

Über den Lösungszustand der Hochpolymeren, III.

Viskositätsmessungen an Viskoselösungen.

Von M. Takei (Tokio, z. Z. Budapest/Ungarn).

(Eingegangen am 1. Oktober 1943)

1. Die Frage, ob das Zellulosexanthogenat unter Erhaltung der ursprünglichen Mizellen in Lösung zu gehen vermag oder ob eine Aufteilung bis zu einzelnen Makromolekülen eintritt, ist bisher weder nach der einen noch nach der anderen Seite völlig geklärt, obwohl in dieser Richtung bereits zahlreiche Arbeiten vorliegen. Einige Forscher (vor allem Lieser und Schramek) sind der Ansicht, daß man es mit einer mizellaren Auflösung zu tun hat, während Staudinger und seine Schule die vollständige Aufteilung in individuelle Makromoleküle glauben nachgewiesen zu haben. Die von P. Karrer[1]) und R. O. Herzog[2]) vertretene Vorstellung, daß die Zellulose bei der Auflösung in einzelne Mizellen zerteilt wird, wurde in der letzten Zeit von Lieser[3]) von neuem stark verfochten. Bei seinen zahlreichen an Xanthogenatderivaten von verschiedenen Alkalizellulosepräparaten ausgeführten Untersuchungen fand er, daß 1 Mol CS_2 mit 2 Mol $C_6H_{10}O_5$ reagiert, und er hebt hervor, daß dieses Verhältnis ein pseudo-stöchiometrisches Verhältnis sei. Da bei der Reaktion von sechs Hydroxylen einer Zellobioseeinheit nur eine der Hydroxylgruppen beteiligt ist, nimmt er an, daß nur die an der Oberfläche der Zellulose liegenden Hauptvalenzketten an der Reaktion beteiligt sind, nicht jedoch die im Innern der Mizelle liegenden. Man hätte es also mit einer Oberflächenreaktion der Mizellen zu tun.

Des weiteren findet man die Annahme vertreten, daß das Xanthogenat in Form sogenannter Fransenmizellen aufgelöst wird. Diese Auffassung wird vor allem von Schramek[4]) vertreten. Er konnte feststellen, daß die xanthogenierte Zellulose das Röntgendiagramm der Natronzellulose zeigt, und schloß daraus, daß das Xanthogenat bei der Auflösung seinen gittermäßig geordneten Anteil durchaus beibehält.

Im Gegensatz zu der oben erwähnten mizellaren Auffassung verficht Staudinger[5]) auf Grund seiner bekannten Viskositätsgleichung mit großer Überzeugung die Annahme, daß bei der Xanthogenierung eine permutoide Reaktion der Mizelle bzw. eine einfache makromolekulare Auflösung vor sich geht. Neuerdings hat sich auch Bredée[6]) mit dieser Frage beschäftigt und folgert aus seinen Untersuchungsergebnissen, daß die von Staudinger vertretene makromolekulare Betrachtungsweise berechtigt ist. Von uns ist diese Frage gleichfalls aufgegriffen worden und die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Ergebnisse verfolgen zunächst den Zweck, den Zustand des in Natronlauge dispergierten Zellulosexanthogenats durch viskosimetrische Messungen zu studieren.

2. In einer früheren Arbeit wurde gezeigt[7]), daß die von Philippoff und Hess aufgestellte und von Takei und Erbring erweiterte Gleichung

$$\eta_r = \left(1 + \frac{[\eta]'}{8} c\right)^8)$$

$$\frac{1}{[\eta]'} = ac + \frac{1}{k}$$

auf verschiedenartige Lösungen gut anwendbar ist[8]) und daß diese Gleichung auch nähere Aussagen über den physikalisch-chemischen Zustand des gelösten Stoffes gestattet. Hierbei kann angenommen werden, daß die a-Konstante einen relativen Maßstab für die wahre Solvatation und der k-Wert einen solchen für die Größe der gelösten Teilchen bedeuten. Im folgenden wurden diese beiden Konstanten für unter verschiedenen Bedingungen dargestellte Viskoselösungen ermittelt und auf Grund ihrer Werte der Einfluß von Vorreife, Nachreife, CS_2-Konzentration und NaOH-Konzentration auf den Zustand des gelösten Xanthogenats diskutiert.

Die Zellulose wurde bei Zimmertemperatur mit 17,5proz. Natronlauge befeuchtet und 3 Stunden stehen gelassen. Dann wurde die Alkalizellulose in dem Maße ausgepreßt, daß sie in feuchtem Zustande ein viermal größeres Gewicht hatte als die Ausgangssubstanz. In diesem Zustande wurde die Alkalizellulose bei 25° C vorreifen gelassen. Die vorgereifte Alkalizellulose wurde dann 15 Stunden lang mit verschiedenen

[1]) P. Karrer, Zellulosechem. **2**, 125 (1921); Z. angew. Chem. **35**, 85 (1922).

[2]) R. O. Herzog, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1254 (1925).

[3]) Th. Lieser, Liebigs Ann. Chem. **483**, 132 (1930); **511**, 128 (1934); **522**, 56 (1936); **548**, 195 (1941); Kolloid-Z. **81**, 237 (1937).

[4]) W. Schramek, Papierfabrikant **36**, 226 (1938).

[5]) H. Staudinger und G. Daumiller, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1955 (1938).

[6]) H. L. Bredée, Kolloid-Z. **94**, 81 (1941).

[7]) M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. **95**, 207, 322 (1941).

[8]) Siehe z. B. H. L. Bredée, Kolloid-Z. **99**, 171 (1942).

CS_2-Mengen xanthogeniert und schließlich in Natronlauge gelöst. Die Viskositätsmessungen wurden mit dem Höppler-Viskosimeter bei 25°C ausgeführt. Die Dichte wurde pyknometrisch gemessen. Tabelle I enthält die viskosimetrischen Daten. Den Einfluß der Vor- und Nachreife auf den Wert der Konstanten a und k stellen Tabelle II und III sowie Fig. 1 und 2 dar.

Tabelle I. Änderung der relativen Viskositäten mit der Vor- und Nachreife bei verschiedenen Konzentrationen.

Nachreife in Stunden:	Relative Viskosität $c = 3\%$	$c = 7\%$	$c = 11\%$	$c = 15\%$
1. Vorreife: 1,5 Stunden.				
29	5,63	35,62	185,3	735,9
55	5,48	35,20	189,3	881,5
79	5,35	35,20	214,0	1007,4
104	4,96	33,93	233,6	1086,1
122	4,73	33,65	251,3	1684,2
2. Vorreife: 25,5 Stunden:				
25,5		20,05	82,31	271,5
48		21,03	87,36	275,5
72		21,73	93,53	334,5
121		23,56	108,8	392,6
3. Vorreife: 49,5 Stunden.				
28	3,72	16,41	49,22	141,3
53	3,65	16,89	52,44	151,7
98	3,61	18,07	60,16	187,9
120,5	3,94	18,12	62,96	204,4
4. Vorreife: 97,5 Stunden.				
26	3,08	9,66	24,68	62,82
54	2,95	10,03	26,50	65,91
75,5	2,90	10,23	28,05	71,24
96,5	2,86	10,38	29,03	75,72
121	2,81	10,35	29,73	80,21

Tabelle II. Änderung der a-Werte mit der Nachreife bei verschiedenen Vorreifestufen der Viskose.

Nachreife in Stunden:	a-Werte bei Vorreife von 1,5 Std.	25,5 Std.	49,5 Std.	97,5 Std.
26		−0,007		+0,025
28			+0,012	
29	−0,009			
48		−0,007		
53			+0,002	
54				+0,015
55	−0,013			
72		−0,015		
76				−0*)
79	−0,02			
97				−0,005
98			−0,008	
104	−0,031			
121			−0,015	−0,013
122	−0,05	−0,015		

*) Es ist nicht anzunehmen, daß der 0-Wert von a etwa keinerlei Solvatation bedeutet.

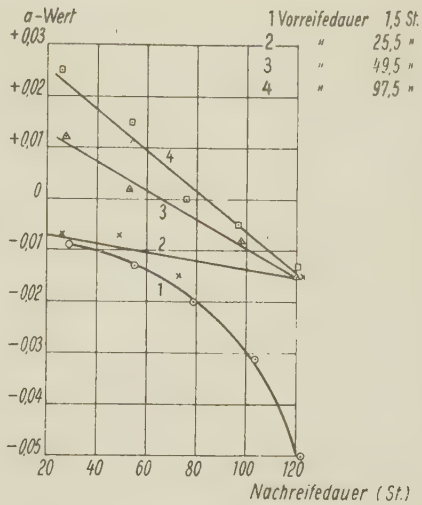


Fig. 1

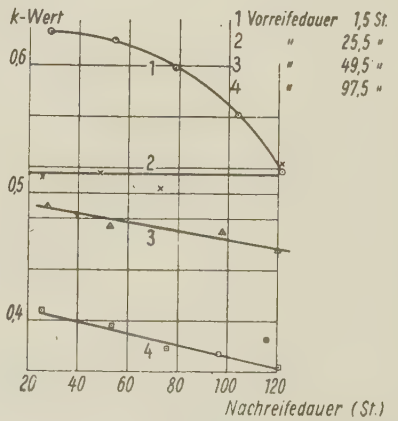


Fig. 2

Tabelle III. Änderung der k-Werte mit der Nachreife bei verschiedenen Vorreifestufen der Viskose.

Nachreife in Stunden:	k-Werte bei Vorreife von 1,5 Std.	25,5 Std.	49,5 Std.	97,5 Std.
7		0,511		
26				0,408
28			0,491	
29	0,626			
48		0,516		
53			0,476	
54				0,396
55	0,620			
72		0,505		
76				0,379
79	0,598			
97				0,374
98			0,471	
104	0,562			
121			0,457	0,366
122	0,519	0,524		

Wie man in Tabelle II und Fig. 1 sieht, nimmt der a-Wert mit zunehmenden Vorreife-

zeiten zu. So besitzt er z. B. nach 26stündiger Nachreifung bei 97,5stündiger Vorreife einen Wert von 0,025 gegenüber —0,007 bei nur 25,5stündiger Vorreife. Wie in einer vorangehenden Arbeit ausführlich gezeigt wurde[9]), kann der *a*-Wert als Wiedergabe der wahren Solvatation angesehen werden, die durch die unregelmäßige Anordnung der Hauptvalenzketten in der Lösung bzw. in den Aggregaten hervorgerufen wird. Die Viskoseteilchen verlieren also bei der Vorreife mehr und mehr ihre regelmäßige innere Struktur, die ursprünglich zwischen den Hauptvalenzketten infolge Betätigung wirksamer Kräfte innerhalb der Mizellen besteht. Der Einfluß der Vorreife auf die Solvatation kommt auch bei der Nachreife zum Ausdruck. Die *a*-Werte ändern sich bei der Nachreife um so steiler, je stärker die Alkalizellulose vorgereift wird. Die Solvatation der Zellulosexanthogenatpräparate zeigt unmittelbar nach der Auflösung eine größere Schwankung, je nachdem, wie lange das Präparat vorgereift wird.

Tabelle III und Fig. 2 geben Auskunft über die Änderung der *k*-Werte, also über die Verkleinerung der Teilchengröße bei verschieden langer Vorreife. Diese Änderungen der Teilchengröße stehen mit dem oben gegebenen Bild über den Vorreifeeffekt der Viskose in guter Übereinstimmung.

Die Zunahme der Hydratation mit zunehmender Vorreifedauer ist somit auf eine Erniedrigung der Teilchengröße infolge der Aufspaltung des usprünglich zusammenhängenden durchgehenden Mizellsystems und auf eine Zerstörung der inneren Struktur der gittermäßig geordneten Teilchenverbände zurückzuführen. Meyer und Mark[10]) haben in früheren Arbeiten darauf hingewiesen, daß diese Vorgänge mit einer Zerlegung der Zellulose in die bereits vorhandenen Kettenbündel (Mizellen) gedeutet werden können. Staudinger[11]) sowie Lottermoser und Wultsch[12]) dagegen weisen nach, daß bei der Vorreife eine Verkürzung der Zellulosemoleküle (Hauptvalenzketten) erfolgt. Es scheint aber, daß die Anschauung der letztgenannten Forscher mit unseren Beobachtungen nicht ohne weiteres zu vereinbaren ist. Auch ist in diesem Zusammenhang zu beachten, daß nach der betrieblichen Erfahrung zur Xanthogenierung um so mehr CS_2 nötig ist, je länger die Alkalizellulose vorgereift wird. Hätte man es bei der Vorreifung allein mit einer Verkürzung der Hauptvalenzketten zu tun, so sollten die CS_2-Aufnahmefähigkeiten der Zellulose unabhängig sein von der Vorreifezeit. Auch mit der Auffassung von Meyer und Mark stimmen die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen nicht überein, da bei der Vorreife eine Desorientierung der geordneten Gitterbereiche der Alkalizellulose, und infolgedessen eine Änderung der inneren Struktur der Teilchen vor sich geht.

Aus den Ergebnissen in Fig. 1 sieht man ferner, daß der *a*-Wert mit der Nachreife abnimmt. Die Abnahme der wahren Solvatation ist um so auffallender, je länger die Alkalizellulose vorgereift wird. Die *k*-Werte bleiben dagegen, wenn das Präparat stark vorgereift wird, im Verlaufe der Nachreife unverändert oder nehmen nur in geringem Maße ab (mit Ausnahme Kurve 1, Fig. 2, siehe hierzu später). Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Befunden von Lottermoser und Wultsch, die gleichfalls nachgewiesen haben, daß die Teilchengröße von Viskose durch den Nachreifeeffekt nicht beeinflußt wird. Erfahrungsgemäß zeigt zwar die Viskosität der Viskose mit der Nachreifedauer eine starke Änderung. Trotz des komplizierten Verlaufs der Viskositätskurve während der Nachreife kann man, wie Heuser und Schuster[13]) gezeigt haben, auf die Änderung der Gestalt der Teilchen und auf die des Lösungszustandes der Viskose während der Reifeprozesse in folgender Weise einen Schluß ziehen. Das Zellulosexanthogenat löst sich in Natronlauge zu Mizellen, die eine bestimmte Menge des Lösungsmittels enthalten, also hydratisiert sind. Das Lösungsmittel dringt in die bereits während der Vorreife teilweise aufgelockerten Gitterbereiche ein. Damit erhält das Zellulosexanthogenat in Natronlauge eine fransenmizellare Struktur. Die Menge des gebundenen Lösungsmittels ist um so größer, je länger die Vorreifezeit ist. Denn es ist anzunehmen, daß die Menge des gebundenen Lösungsmittels von dem Grade der Desorientierung der Hauptvalenzketten innerhalb der Mizellen abhängig ist. Läßt man die Lösung stehen, so nimmt der *a*-Wert mit der Zeit ab; es verringert sich also die wahre Solvatation der Teilchen. Trotz Abnahme der Solvatation bleibt die Teilchengröße jedoch unverändert (Fig. 2), oder aber sie nimmt nur in geringem Maße ab. Die Abnahme der Solvatation kann somit höchstens eine sehr geringe Veränderung der Teilchengröße verursachen. Die Mizellen müssen also in verhältnismäßig starkem Maße hydratisiert sein. Dies stellt einen Beweis

[9]) M. Takei, Kolloid-Z. **101**, 129 (1942).
[10]) K. H. Meyer und H. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 593 (1928).
[11]) H. Staudinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2308 (1930).
[12]) A. Lottermoser und F. Wultsch, Kolloid-Z. **83**, 180 (1938).
[13]) E. Heuser und M. Schuster, Cellulosechem. **7**, 17 (1926).

dafür dar, daß das Zellulosexanthogenat in gelöstem Zustande eine sekundäre Struktur besitzt. Würde die Viskose, wie Staudinger behauptet, eine molekulare Lösung darstellen, so müßte die Teilchengröße mit abnehmender Solvatation abnehmen. Dies ist aber nur in dem Falle vorstellbar, wenn die Alkalizellulose einer längeren oder energischen Vorreife ausgesetzt wird.

Aus unseren Ergebnissen folgt, daß bei der verhältnismäßig stark vorgereiften Viskose nur eine geringe Abnahme der Teilchengröße während der Nachreife auftritt. Diese ist etwas ausgeprägter, wenn die Alkalizellulose stärker vorgereift wird. Die Frage, ob diese Erscheinung nur auf eine weitere Zunahme der Solvatation oder auch auf eine Aufspaltung der Kettenbündel in einzelne Moleküle zurückzuführen ist, läßt sich nicht beantworten. Die Verringerung der wahren Solvatation mit der Nachreife ist u. a. auf die Abnahme der Xanthogenatgruppen zurückzuführen. Die allmähliche Abspaltung der Sulfthiokarbonatreste während der längeren Reifezeiten wurde chemisch von Fink, Stahn und Matthes[14]) und Dans und Jäger[15]) sowie von Tanemura[16]) verfolgt und bestätigt. Nach den Befunden dieser Autoren ist der Verlauf dieser Abspaltung recht gleichmäßig. Man findet also hier eine gute Übereinstimmung zwischen den viskosimetrischen und den rein chemischen Untersuchungen.

Wie die Figuren zeigen, läuft die Kurve 2 in Fig. 1 unvergleichlich flacher gegenüber den anderen, und die *k*-Werte bleiben während der Nachreife annäherungsweise konstant. Daraus folgt, daß die Veränderung der Struktur der Mizellen hierbei äußerst langsam erfolgt, die Teilchen also eine sehr stabile sekundäre Struktur besitzen. Diese Tatsache hat auch in der Technik eine große Bedeutung, da derartige Viskosen bekanntlich sehr stabil sind.

Interessant ist die experimentelle Tatsache, daß die Lösungen, die verschiedenartig vorgereift wurden, trotzdem bei einem bestimmten *a*-Wert koagulieren. Dies ist so zu verstehen, daß die Koagulation bei einer bestimmten Hydratationsstufe bzw. bei einer bestimmten Anzahl von Xanthogenatgruppen, die die Viskoseteilchen noch enthalten, auftritt. Man kann annehmen, daß bei der Koagulation die Teilchen das immobilisierte Lösungsmittel weitgehend verloren haben und daher miteinander orientiert zusammenlagern können.

[14]) H. Fink, R. Stahn und A. Matthes, Z. angew. Chem. **47**, 62 (1934).
[15]) D'Ans und Jäger, Kunstseide **8**, 18 (1926).
[16]) I. Tanemura, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **33**, 184 (1930).

Wir wollen uns nun dem Ergebnis der nur schwach vorgereiften Viskose zuwenden.

Wie man an beiden Figuren sieht, ist der Verlauf der Kurve 1 charakteristisch. Die *a*- und *k*-Werte nehmen ständig ab mit der Nachreifezeit. Bei der nicht vorgereiften Viskose nimmt die Teilchengröße entsprechend der Solvatation ab. Es ist dabei bemerkenswert, daß die Teilchen in diesem Falle die geringste Solvatation und die größten Mizellen besitzen. Daß die Teilchengröße mit der Solvatation in diesem Falle abnimmt, bedeutet keine Bildung von kleineren sekundären Teilchen, sondern nur eine Änderung der Struktur der primären Teilchen. Denn die Abnahme der Solvatation wirkt unmittelbar auf die Größe der primären Teilchen. Eine ungereifte Alkalizellulose hat also meines Erachtens nach einen noch verhältnismäßig gut orientierten Teilchenverband. Wird derartige Zellulose zur Darstellung von Xanthogenat angewandt, so werden in der Lösung größere Teilchen entstehen, die fast kein immobilisiertes Lösungsmittel enthalten und nur eine kleinere Solvatationszahl besitzen.

3. Um den Lösungszustand der Viskose weiter zu studieren, wurde der Einfluß der zur Xanthogenierung angewandten CS_2-Menge und die Konzentration der zur Auflösung des Zellulosexanthogenats benutzten Natronlauge in Zusammenhang mit dem Reifeeffekt untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV und V sowie graphisch in Fig. 3 und 4 zusammengestellt. Versuchsmaterial und Versuchsbedingungen sind die gleichen, wie früher angegeben.

In der Fig. 3 sieht man nur einen geringen Unterschied in den Werten beider Konstanten für den Fall der Kurven 2 und 3. Werden jedoch kleinere CS_2Mengen der Alkalizellulose bei der Xanthogenierung zugegeben (Kurve 1), so zeigen beide Konstanten kleinere Werte. Aus den hier erhaltenen Ergebnissen folgt, daß der Lösungszustand oberhalb einer Grenze von der CS_2-Menge praktisch unabhängig wird. Die Alkalizellulose läßt sich also oberhalb einer Grenze nicht weitergehend xanthogenieren. Daß das weniger xanthogenierte Zellulosexanthogenat eine kleinere Solvatation zeigt, ist auf eine geringere Anzahl von Xanthogenatgruppen in den Teilchen zurückzuführen. Die Aufnahmefähigkeit der Alkalizellulose für CS_2 wurde von Schramek und Zehmisch[17]), sowie Faust[18]) chemisch untersucht. Nach den Ergebnissen dieser Autoren läßt sich die Zunahme der in die Zellulose eingeführten Xanthogenatreste mit zunehmenden CS_2-Mengen deutlich erkennen. Die Kurve der

[17]) W. Schramek und E. Zehmisch, Kolloid-Beih. **48**, 100 (1938).
[18]) O. Faust, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2572 (1921).

Tabelle IV. Änderung der *a*- und *k*-Konstanten mit der CS_2-Konzentration während der Nachreife. Vorreife: 47 Stunden.

Nachreife in Stunden	CS_2 : Zellulose 40:100 *a*	*k*	55:100 *a*	*k*	70:100 *a*	*k*
43,5	0,005	0,463				
44,5			0,021	0,511		
46					0,019	0,495
70	0,002	0,455				
72			0,012	0,506		
74					0,012	0,494
91	0	0,455				
93			0,007	0,504		
95					0,009	0,499
116	–0,005	0,451				
117			0	0,494		
118					0,002	0,494

Tabelle V. Änderung der *a*- und *k*-Konstanten mit der Natronlauge-Konzentration während der Nachreife. Vorreife: 12 Stunden in 25° C. CS_2 : Zellulose 50:100.

Nachreife in Stunden	NaOH-Konzentration (%) $c = 0$ (Wasser) *a*	*k*	$c = 4\%$ *a*	*k*	$c = 7\%$ *a*	*k*
20	0,028	0,894				
22			0,002	0,496		
27					0,001	0,458
70			0,002	0,512		
71					0,005	0,468
94			0,007	0,512		
143					0,015	0,472
191					0,018	0,474

Aufnahme von CS_2 geht jedoch bei höheren CS_2-Mengen in eine Horizontale über; oberhalb einer Grenze wird also kein CS_2 mehr zur Bildung weiterer Xanthogenatgruppen aufgenommen. Diese Beobachtung stimmt mit den hier dargestellten Ergebnissen überein.

Tabelle V und Fig. 4 zeigen den Einfluß der Alkalikonzentration. Aus diesem ist ersichtlich, daß die Xanthogenatlösung in „Wasser", im Vergleich zu der in Natronlauge, eine starke Lösungsmittelbindung aufweist und erheblich große Teilchen enthält. Bezüglich ersterer findet man zwischen 4- und 7proz. Natronlauge keinen Unterschied, obwohl die Teilchengröße durch die Konzentration der Lauge erheblich beeinflußt wird.

4. Die oben angeführten Ergebnisse stehen gut mit der Vorstellung in Übereinstimmung, daß die Auflösung der Zellulose unter Bildung sogenannter Fransenmizellen vor sich geht und daß bei der Xanthogenierung hauptsächlich der Fransenanteil reagiert. Eine derartige Auffassung findet man in den röntgenoptischen Arbeiten von Schramek vertreten. Die gittermäßig geordneten Anteile können nur nach Desorientierung infolge Vorreife zur Reaktion gebracht werden. Man kann somit das Natriumzellulosexanthogenat[19]) als eine definierte chemische Verbindung auffassen, deren Reaktionsort in Fransenanteilen zu suchen ist. Hess und Trogus[20]) sowie Bion[21]) haben bei ihren röntgenographischen Untersuchungen gefunden, daß die Diagramme der

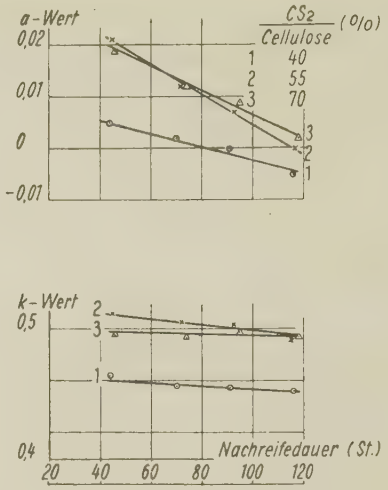


Fig. 3

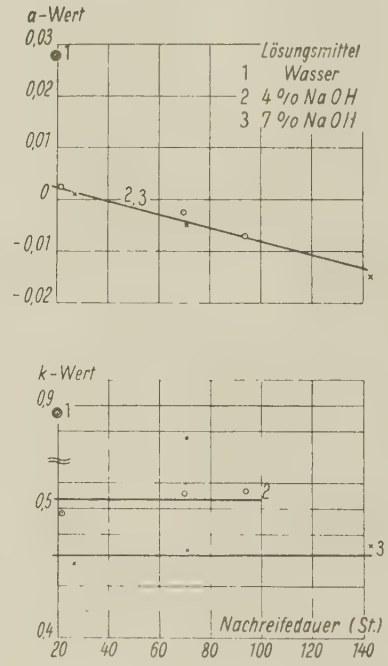


Fig. 4

[19]) Siehe I. Sakurada und K. Hutino, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **17**, 249 (1932).

[20]) K. Hess und C. Trogus, Z. physik. Chem. Abt. B **12**, 268 (1931).

[21]) F. Bion, Helv. physica Acta **1**, 165 (1938).

nativen Fasern und verschiedener Zellulosederivate durch eine entsprechende Nachbehandlung klarer werden. Dies spricht dafür, daß die amorphen Anteile verschwinden. Auch Thiessen[22]) ist der Meinung, daß die Zellulosemizelle als Bauelement der Zellulose ein teils amorphes, teils kristallinisches Gebilde darstellt. Staudinger hingegen vertritt den Standpunkt, daß die Viskose freie Moleküle enthält. Diese Auffassung hat jedoch keinen durch direkte Methode bewiesenen Anhaltspunkt. Shojino und Sakurada[23]) haben gezeigt, daß sich die Zellulosepräparate, die ursprünglich verschiedene Viskositätswerte besitzen und deren Viskosität einerseits durch den Vorreifeprozeß, andererseits durch entsprechende chemische Behandlungen auf denselben Wert gebracht wurden, beim Spinnen wesentlich verschieden verhielten und Fasern von gänzlich verschiedenen mechanischen Eigenschaften ergaben. Auch von Erbring[24]) wurde darauf hingewiesen, daß die Spinnbarkeit nicht als eine Funktion der Viskosität aufgefaßt werden kann.

Diese Beobachtungen sind deshalb interessant, weil aus all ihnen hervorgeht, daß die Teilchen in Lösung nicht als einzelne Moleküle, sondern als Aggregate von mehreren Molekülen betrachtet werden müssen. Nach unserer technischen Erfahrung gibt man im allgemeinen bei einem Viskoseverfahren einem hochviskosen Zellstoff den Vorzug, obwohl später durch die Reife die Viskosität erniedrigt werden muß. Würde während der Reifung der Zellulose nur eine Verkürzung der Hauptvalenzketten stattfinden, wäre also die Viskose eine molekulare Lösung, so müßte es ganz gleichgültig sein, ob das Ausgangsmaterial hochviskos oder niedrigviskos ist, wenn nur die Viskose dieselbe Zähigkeit erreicht. Diese Tatsachen weisen darauf hin, daß die Viskoselösung eine sekundäre Struktur besitzt und der Reifeeffekt als eine Aufspaltung der Teilchenverbände betrachtet werden kann.

[22]) P. A. Thiessen, Z. angew. Chem. **51**, 170 (1938).
[23]) K. Shojino und I. Sakurada, Chem. Zbl. **1**, 234 (1936).
[24]) H. Erbring, Kolloid-Beih. **44**, 171 (1936); Kolloid-Z. **77**, 213 (1936); **80**, 20 (1937); **82**, 132 (1938); **98**, 164 (1942).

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß mit zunehmender Vorreifedauer die wahre Solvatation der Viskoseteilchen zu- und die Teilchengröße abnimmt.

2. Die sich bei der Vorreife abspielenden Vorgänge werden geklärt. Bei der Vorreife kommt hauptsächlich eine partielle Desorientierung der geordneten Gitterbereiche der Alkalizellulose in Frage. Es wird ferner festgestellt, daß während die ungereifte Viskose nur eine primäre Struktur besitzt, in einer vorgereiften Viskose sich eine sekundäre Struktur ausbildet.

3. Mit zunehmender Nachreife nimmt die wahre Solvatation ab, und zwar um so steiler, je länger die Alkalizellulose vorgereift wird. Dagegen zeigt die Teilchengröße keine oder nur eine geringe Änderung.

4. Die Änderungen der Solvatation und der Mizellgröße bei der Nachreife sind um so geringer, je größer die zugesetzte CS_2-Menge ist. Es wird festgestellt, daß eine Änderung des Lösungszustandes durch Zusatz von verschiedenen CS_2-Mengen nicht auftritt, wenn die Alkalizellulose eine bestimmte CS_2-Menge schon aufgenommen hat.

5. Die Solvatation der Viskose in 4- und 7proz. Natronlauge zeigt keinen wesentlichen Unterschied, obwohl die Teilchengröße durch die Laugenkonzentration einigermaßen beeinflußt wird. Dagegen tritt eine erhebliche Hydratisierung beim Auflösen von Xanthogenat in „Wasser" auf; auch weisen die Mizellgrößen hier den höchsten Wert auf.

6. Die Strukturfrage des gelösten Zellulosexanthogenats wird diskutiert. Es wird angenommen, daß die Viskoseteilchen in technischen Spinnlösungen einen gittermäßig geordneten fransenmizellaren Bau besitzen.

* * *

Der Verfasser ist Herrn Prof. A. v. Buzágh für seine freundlichen Ratschläge und Anregungen an vorliegender Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung des ung. königl. Kultusministeriums ausgeführt. Für die Erteilung der materiellen Hilfe spreche ich meinen besten Dank aus.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Instituts für Kochwissenschaft, Frankfurt a. M.

Viskositätsmessung an wässerigen Zucker- und Natriumphosphatlösungen.

Von B. Roßmann und E. Kayser (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen am 30. September 1943)

1. Einleitung.

Anläßlich der Untersuchungen von süß gewordenen Kartoffeln war es erforderlich, den Gesamtzuckergehalt zu bestimmen. Es wurde nach einer Methode gesucht, die sowohl schnell als auch unter Ersparen von Chemikalien den Gesamtzucker der Kartoffeln vor und nach dem Kochen erfassen sollte. Über die Versuchsergebnisse wurde bereits an anderer Stelle berichtet (1, 2).

Aus den Kartoffeln wurde der Zucker ausgelaugt und dann nach vorhergegangenen Reinigungsverfahren und Inversion mit Fehlingscher Lösung bestimmt. Dieses Verfahren war zeitraubend und beanspruchte erhebliche Mengen von Chemikalien. Da die Kartoffeln Glukose, Saccharose und Maltose enthalten, schied die polarimetrische Methode von vornherein aus. Von weiteren physikalisch-chemischen Methoden kamen die Viskosität und optische Methoden in Frage. Über die gut brauchbaren Ergebnisse des interferometrischen Verfahrens und die Refraktion wurde bereits in den obenerwähnten Arbeiten berichtet.

Auch von der Bestimmung der Viskosität der gereinigten zuckerhaltigen Lösung war zwar eine Chemikalien ersparende, aber nicht eine Zeit ersparende Methode zu erwarten. Da in dem bisherigen Schrifttum über Viskositätsmessungen an verdünnten Zuckerlösungen zumal in Verbindung mit Salzlösungen sehr wenig berichtet wurde, und da bei den Versuchen verschiedene Schwierigkeiten auftraten, soll über die nachstehend beschriebenen Feststellungen und Erfahrungen kurz berichtet werden.

Šandera und Pátek (3) veröffentlichen Viskositätsmessungen von 1, 5 und höherprozentigen Zuckerlösungen. Sie vergleichen ihre Werte mit den Ergebnissen, die Spengler und Landt (4) gefunden haben. In der 1proz. Lösung fanden sie einen um 5 Proz. höheren Wert wie die vorgenannten Autoren. Ihre Untersuchungen wurden genau so wie in unserem Falle mit dem Höppler-Viskosimeter durchgeführt. In einer früheren Arbeit berichten Spengler und Landt (5) über Versuche mit höheren Zuckerkonzentrationen und zitieren vergleichsweise die Ergebnisse von Bingham und Jackson (6) und Hosking (7). Letzterer arbeitete auch mit niedrigeren Konzentrationen. Der ebenfalls zitierte Powell arbeitet zwar auch bei 20°, beginnt aber seine Messungen erst wieder mit 10 Proz., während er Messungen bei 25° auch bei Konzentrationen von 1 und 5 Proz. durchführt. Die für die eigenen Versuche zum Vergleich wichtigste Arbeit ist die von Pulvermacher (8), der bei 25° die Viskosität verschiedener Zucker wie Glukose, Galaktose, Maltose, Laktose, Saccharose in niedrigeren Konzentrationen von ungefähr 1, 2 und 5 Proz. neben höheren bestimmte. Vom Einfluß salzhaltiger Lösungen auf die Viskosität von Zuckerlösungen berichtet Merckel (9), der aber bei höheren Salzkonzentrationen und konstantem Zucker arbeitete.

2. Methodik.

Da in den erwähnten Kartoffelversuchen der wässerige Auszug mit Bleiessig, Tannin und Natriumphosphat gereinigt wurde, interessierte vor allen Dingen der Einfluß des Natriumphosphats auf die Viskosität der wässerigen Zuckerlösung, da letzteres nach den Fällungen den hauptstörenden Einfluß ausüben konnte. Um diesen zu studieren, wurden Zuckerlösungen, und zwar Glukose-, Fruktose- und Saccharoselösungen von 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Proz. bei 20° im Höppler-Viskosimeter gemessen. Außerdem wurde diesen Lösungen jeweils ein Zusatz von 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 und 1,2 Proz. sekundäres Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$) zugegeben. Um eine genügend lange Fallzeit zu erreichen, wurden die Messungen mit der größten Glaskugel des Gerätes durchgeführt. Es traten dabei verschiedene Fehlerquellen auf, deren Wichtigkeit für Messungen in solch geringen Konzentrationen beachtenswert erscheint. Die Temperaturkonstanz wurde durch den Höppler-Ultrathermostaten garantiert. Das Fallrohr und die Kugel müssen bei jedem Versuch bestens gereinigt werden. Über die Angaben von Höppler hinaus wurde, um eine gute Benetzung zu erreichen, das Fallrohr mit der Untersuchungslösung und mit dem Gummiwischer nochmals bearbeitet. Staubteilchen, die an der Kugel haften können und die die Ergebnisse stark beeinflussen, wurden durch die Reinigung entfernt. Ein Antrocknen der Lösung wurde dadurch verhindert, daß die Kugel von einem Versuch zum anderen aus der alten Lösung direkt in die neue Lösung gebracht und mit dieser mehrmals abgespült wurde. Es wird dadurch auch eine Temperaturveränderung der Kugel vermieden,

da die Lösungen alle mit dem Thermostaten auf gleicher Temperatur gehalten wurden.

Bei der Durchführung der Versuche wurde beobachtet, daß nach jeweiligem Durchlauf und Rücklauf der Kugel bei der nächsten Messung ein Anstieg der Fallzeit festgestellt wurde. Ferner wurde beobachtet, daß beim längeren Stehenlassen der Lösung im Fallrohr die Fallzeiten ansteigen, während sie beim Aufbewahren der Lösung bei gleicher Temperatur im Thermostaten nicht verändert wurden. Die Ursache dieser Erscheinung konnte bisher nicht ermittelt werden, bleibt aber weiteren Beobachtungen vorbehalten. Da die festgestellten Endwerte alle höher liegen als die in der Literatur mitgeteilten, wurden für unsere Versuche nur die jeweils ersten Messungen in den Tabellen aufgeführt. Diese stimmen mit den im Schrifttum mitgeteilten Werten gut überein. Da die Messungen jeweils nur auf Einzelergebnissen beruhen, ist die Streuung bei den kleinen Konzentrationsänderungen als verhältnismäßig hoch zu bezeichnen. Unter dieser Berücksichtigung sind aber die Werte reproduzierbar.

Außerdem wurde mittels des Eintauchrefraktometers die Refraktion bei 20° an einem Teil der Lösungen gemessen.

Die Zuckerlösungen der einzelnen Sorten wurden wie folgt hergestellt. Die für die einzelnen Konzentrationen abgewogenen Zuckermengen wurden im 100-ccm-Kölbchen mit doppelt destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt. Bei den Versuchen mit Zusatz von Natriumphosphat wurde die abgewogene Zuckermenge gelöst, der Phosphatzusatz in Lösung zugesetzt und dann zur Marke aufgefüllt. Die Natriumphosphatlösung hatte einen Gehalt von 20 Gewichtsprozent.

Zur Erzielung einer Temperaturkonstanz wurden die Lösungen mehrere Stunden bei 20° im Ultrathermostaten aufbewahrt. Für die Versuche wurden dann die Lösungen sofort in das Viskosimeter eingefüllt, so daß Temperaturveränderungen kaum möglich waren.

3. Versuchsteil.

Wie angegeben, wurde die Viskosität der einzelnen Zuckerlösungen mit den wechselnden Zusatzmengen von Natriumphosphat gemessen. Dabei wurde festgestellt, daß in den geringen Konzentrationen die Viskosität der untersuchten Zuckerarten übereinstimmte. Es wurden also in dieser Richtung die Ergebnisse von Pulvermacher bestätigt.

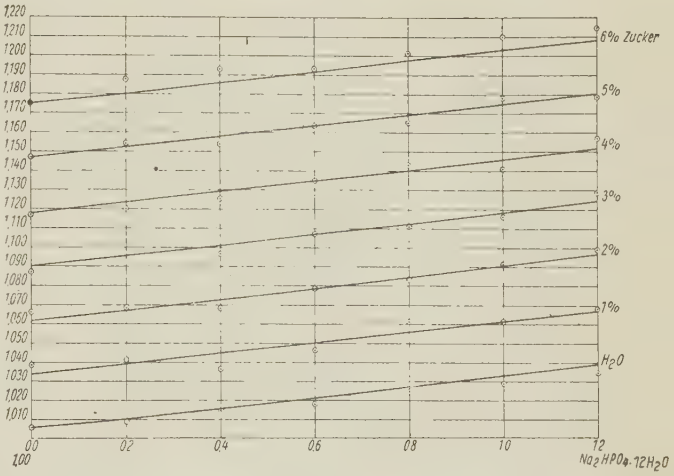


Fig. 1

Die Messungen ergaben einen linearen Anstieg der Viskosität in Abhängigkeit von der Zucker- und Natriumphosphatkonzentration. Aus dem Kurvenbild sind für konstante Zuckerkonzentrationen und wechselnde Phosphatkonzentrationen die linearen Anstiege der Viskositäten zu entnehmen. Aus den ermittelten Zahlen konnte für die Kurven eine Gleichung aufgestellt werden, und in nachstehender Tabelle I sind neben den gefundenen Viskositätswerten die mit Hilfe der Gleichung

$$\eta_c = 1{,}0046 + 0{,}0284\ (c_{Zucker} + c_{Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O})$$

berechneten Viskositätswerte eingetragen. Bei den untersuchten kleinen Konzentrationen kann demnach, wie aus obiger Formel hervorgeht, der Viskositätszuwachs für Zucker- und Phosphatlösung als gleich angesehen werden.

Neben der absoluten dynamischen Viskosität wurde auch die relative Viskosität

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_c}{\eta}$$

Tabelle I. Absolute Viskositäten in cP.

Proz. Zucker	Proz. sekundäres Natriumphosphat													
	0,0		0,2		0,4		0,6		0,8		1,0		1,2	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
0	1,005	1,005	1,009	1,010	1,015	1,016	1,018	1,021	1,025	1,027	1,029	1,033	1,034	1,038
1	1,039	1,033	1,041	1,039	1,036	1,044	1,046	1,050	1,061	1,056	1,061	1,061	1,068	1,067
2	1,066	1,061	1,068	1,067	1,068	1,073	1,078	1,078	1,083	1,084	1,091	1,090	1,099	1,096
3	1,087	1,090	—	1,096	1,096	1,101	1,107	1,107	1,111	1,112	1,116	1,118	1,129	1,124
4	1,117	1,118	1,120	1,124	1,125	1,129	1,135	1,135	1,143	1,141	1,141	1,147	1,157	1,152
5	1,147	1,147	1,154	1,152	1,154	1,158	1,163	1,163	1,165	1,169	1,178	1,175	1,179	1,181
6	1,175	1,175	1,188	1,181	1,193	1,186	1,193	1,192	1,202	1,198	1,210	1,203	1,215	1,209

und die kinematische Zähigkeit

$$\nu = \eta_{rel} - 1$$

berechnet, wobei η die Viskosität des Wassers ist. Es ergab sich hierbei nichts Besonderes. Wenn man aber statt dessen einerseits konstante Zuckerkonzentration, andererseits die konstante Phosphatkonzentration als Lösungsmittel betrachtet, so ergeben sich annähernd konstante Werte, deren Mittelwert für gefunden und berechnet sehr gut übereinstimmen (Tabelle II und III).

Tabelle II. Mittelwert der relativen Viskositäten der Phosphatlösungen.

Zuckerlösung = η		
Proz.	gef.	ber.
0,0	1,000	1,000
0,2	1,006	1,005
0,4	1,008	1,010
0,6	1,015	1,015
0,8	1,022	1,021
1,0	1,026	1,026
1,2	1,033	1,031

Tabelle III. Mittelwert der relativen Viskositäten der Zuckerlösungen.

Natriumphosphatlösung = η		
Proz.	gef.	ber.
0	1,000	1,000
1	1,029	1,028
2	1,058	1,056
3	1,084	1,084
4	1,111	1,111
5	1,140	1,139
6	1,173	1,167

Weiterhin wurden nach Staudinger (10) die Viskositätszahlen aus der spezifischen Viskosität und der Konzentration berechnet. Dabei ergaben sich die gefundenen Viskositätszahlen im Mittel zu 0,0284 und die berechneten zu 0,0283. Somit ist auch hier eine gute Übereinstimmung festgestellt. Die Werte für die reinen Phosphatlösungen wurden bei dieser Berechnung nicht berücksichtigt, da bei den geringen spezifischen Viskositäten dieser Lösungen der Meßfehler sich prozentual sehr stark auswirkt.

Vergleicht man die gefundenen Ergebnisse mit der von Einstein (11) aufgestellten Gleichung für die absolute Viskosität

$$\eta_c = \eta \cdot \left(1 + 2{,}5\,\frac{v}{V}\right),$$

so ergibt sich eine ähnliche Formel, wobei $\frac{v}{V}$ das Verhältnis des Volumens des gelösten Stoffes zum Gesamtvolumen darstellt. Während die Einsteinsche Formel für verdünnte Suspensionen gilt, handelt es sich in unserem Falle um reine Lösungen. Das Volumen des gelösten Stoffes wurde aus der Dichte und der jeweiligen Konzentration berechnet. Dabei ergaben sich für die gefundenen und berechneten Werte Übereinstimmung, aber nicht mit dem in der Formel vorhandenen Faktor. Für die gemessenen Werte betrug dieser 4,54, während der berechnete Faktor 4,53 war. Da in der Gleichung wiederum die spezifische Viskosität enthalten ist, wurden wie oben die Werte der reinen Phosphatlösungen bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

Wie oben erwähnt, wurde bei den angeführten Kartoffelversuchen in mit Natriumphosphat versetzten Zuckerlösungen die Refraktion bei 20° gemessen (1, 2). Unter Zugrundelegung dieser Werte wurden nach der von Pulvermacher (8) aufgestellten Formel

$$K = \frac{\sqrt[3]{\eta_c}}{n_D^2 \cdot \varrho^2}$$

die K-Werte berechnet und in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV. K-Werte der untersuchten Lösungen.

Proz. Zucker	Proz. sekundäres Natriumphosphat				
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
0	0,5637	0,5634	0,5635	0,5631	0,5633
1	0,5645	0,5636	0,5616	0,5624	0,5644
2	0,5639	0,5632	0,5623	0,5630	0,5639
3	0,5623	0,5646	0,5615	0,5611	0,5623
4	0,5619	0,5621	0,5612	0,5618	0,5623

Der Mittelwert aller K-Werte beträgt 0,5628. Da in den erwähnten Arbeiten die Refraktionen in Lösungen von 0—4 Proz. Zucker und 0 bis 0,8 Proz. Natriumphosphat gemessen waren, wurden nur obige Werte berechnet. Die berechneten Werte stimmen mit den von Pulvermacher gefundenen gut überein.

Zusammenfassung.

An Zuckerlösungen mit verschiedenem Natriumphosphatzusatz wurden die Viskositäten gemessen. Dabei ergab sich:

1. In den Konzentrationen von 0—6 Proz. Zucker und 0—1,2 Proz. Phosphat waren die

Viskositäten von Glukose, Fruktose und Saccharose gleich.

2. Die Viskositäten für die angegebenen Konzentrationen sind eine lineare Funktion der Konzentration. Die Werte bei den größeren Konzentrationen lassen jedoch vermuten, daß bei höheren Gehalten an Zucker und Natriumphosphat die Viskosität stärker als die Konzentration ansteigt.

3. Die relative Viskosität und die Viskositätszahlen wurden berechnet.

4. Eine der Einsteinschen Gleichung analoge Formel wurde aufgestellt.

5. Die Beziehung zwischen Refraktion, Viskosität und Dichte bestätigten die Gleichung von Pulvermacher.

Schrifttum.

1. Ph. Fresenius und B. Roßmann, Z. Unters. Lebensmittel. Im Druck.
2. B. Roßmann, Gemeinschaftsverpflegung und Kochwissenschaft, Teil: Angewandte Kochwissenschaft. Im Druck.
3. K. Šandera und K. Pátek, Z. Zuckerind. Čechoslov. Republ. **58** (15), 188 (1934).
4. O. Spengler und E. Landt, Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. **82**, 545 (1932).
5. O. Spengler und E. Landt, Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. **80**, 523 (1930).
6. E. C. Bingham und R. F. Jackson, Sci. Pap. Bur. Stand. **1917**, Nr. 218.
7. R. Hosking, Philos. Mag. J. Sci. (5), **49**, 274 (1900).
8. O. Pulvermacher, Z. anorg. allg. Chem. **113**, 141 (1920).
9. J. H. C. Merckel, Kolloid-Z. **73**, 171 (1935).
10. H. Staudinger, Chem. Z. **66**, 380 (1942).
11. A. Einstein, Ann. Physik (4), **19**, 289 (1906).

Über die Anwendbarkeit der radioaktiven Indikatormethode zur Bestimmung der Oberfläche fester Körper, II.

Von L. Imre (Kolozsvár, Ungarn). (Eingegangen am 14. Oktober 1943)

(Experimentell gemeinsam mit J. Joó und L. Gyárfás.)

In der ersten Mitteilung[1]) konnte gezeigt werden, daß die zahlenmäßige Auswertung der Austauschadsorption von Ionen an fest-flüssigen Phasengrenzen im Prinzip eine exakte Bestimmung der Oberflächengröße fester Körper erlaubt, z. B. unter Heranziehung der leicht nachweisbaren radioaktiven Substanzen als Indikatoren. Nun handelt es sich um die Frage, wie sich die gewonnenen Prinzipien in konkreten Adsorptionssystemen bestätigen und wie sich nach deren Einführung die praktische Methode der Oberflächenbestimmung gestalten wird.

Wie schon am angeführten Orte nachgewiesen wurde, muß die zur Zeit bekannte radioaktive Methode der Oberflächenbestimmung, wie diese von F. Paneth[2]) ausgearbeitet worden ist, vom Standpunkte der Genauigkeitsforderungen aus als unbefriedigend angesehen werden. Abgesehen davon, daß diese Methode keine Unterscheidung zwischen oberflächlicher Austauschadsorption und innerlicher -absorption vorsieht, müssen — falls eine richtige Deutung der Zahlenwerte über die Verteilung des Indikators zwischen der festen und der flüssigen Phase angestrebt werden soll — insbesondere die folgenden zwei physikalischen Größen (die in den Panethschen Arbeiten überhaupt fehlen) vor Augen gehalten werden:

1. Der Aktivierungsfaktor der Austauschprozesse, welcher denjenigen Bruchteil der Wandbestandteile angibt, der in Wechselwirkung mit den aufprallenden Ionen gegen diese unmittelbar ausgetauscht werden kann.

2. Der Symmetriefaktor der Austauschprozesse; dieser bedeutet das Verhältnis der Zahl der austauschfähigen Aktivstellen je einer bestimmten Art zur Gesamtzahl aller Wandbestandteile derselben Art, unter der Annahme, daß jeder Stoß der aufprallenden Ionen wirksam sei. Die Einführung dieses Faktors ist dadurch begründet, daß die Zahl der Aktivstellen sich nach der Lösungsenergie des betreffenden Bestandteils richtet (das heißt: das gesamte Phasenvolumen der Grenzschicht gewissermaßen nach der Lösungsenergie „gequantelt" erscheint), während die durchschnittliche Abtrennungsarbeit für je einen Wandbestandteil größer oder kleiner sein kann als die durchschnittliche Lösungswärme.

Von diesen Bestimmungsgrößen soll nun insbesondere die erstgenannte (nämlich der Aktivierungsfaktor) in der vorliegenden Arbeit einer eingehenden experimentellen Kontrolle unterworfen und auf ihre praktische Brauchbarkeit hin geprüft werden, während der Symmetriefaktor zunächst nur einer vorläufigen experimentellen Studie unterzogen werden soll.

1. Allgemeines über die Voraussetzungen einer experimentellen Bestimmung des Aktivierungsfaktors.

Der Aktivierungsfaktor der Austauschprozesse ist eigentlich aus der Anschauung hergeleitet worden, daß nicht jedes auf die Oberflächenwand aufprallendes Ion dort wirklich

[1]) L. Imre, Kolloid-Z. **99**, 147 (1942).
[2]) F. Paneth, Z. Elektrochem. **28**, 113 (1927).

eingetauscht wird, sondern nur ein bestimmter Bruchteil der Oberflächenstöße „wirksam" ist. Das heißt, es ist eine bestimmte durchschnittliche Energie nötig, um jeden Stoß wirksam zu machen; diese Energie wurde Aktivierungsenergie genannt und der Aktivierungsfaktor selbst durch eine e-Potenz dargestellt, entsprechend dem allgemeinen reaktionskinetischen Brauch im Behandeln ähnlicher Größen. Die strenge Durchführung einer solchen reaktionskinetischen Analogie würde nun in sich schließen, daß der Aktivierungsfaktor aus kinetischen Messungen hergeleitet werden soll. Man sollte nämlich meinen, daß — wenn nicht jeder Stoß wirksam ist — das Austauschgleichgewicht erst allmählich erreicht wird, und zwar mit Geschwindigkeiten, aus deren Temperaturabhängigkeit sich die Energie unmittelbar ergeben sollte.

In der Tat läßt sich beobachten[3]), daß die Aufnahme des Adsorptivs (Austauschindikators) in oberflächenreiche Pulver meist sehr lange (oft sogar monate- und jahrelang) dauert, aber diese langsame Einwanderung des Adsorptivs in die feste Phase beschränkt sich nicht auf die eigentliche Oberfläche, sondern verbreitet sich auch auf die Masse des Adsorbens. Es wäre also verfehlt, wollte man aus der Kinetik der Einlagerung des Adsorptivs in das Adsorbens auf den Zahlenwert des Aktivierungsfaktors der Austauschprozesse schließen.

Wohl aber besteht der Anfang der erwähnten zeitlichen Prozesse — ungeachtet deren weiteren Verlaufs — aus lauter Austausch- (und zum geringeren Teil aus eigentlichen Adsorptions-) prozessen in der äußersten Oberflächenschicht, und gerade deshalb bezieht sich unser Aktivierungsfaktor auf dieses anfängliche Stadium der Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv. Die Definition unseres Aktivierungsfaktors stützt sich auf die von Nernst herrührende Vorstellung[4]), daß zwischen der festen Kristalloberfläche und der daran haftenden dünnen Flüssigkeitsschicht (der Nernstschen adhärierenden Schicht) das Gleichgewicht äußerst schnell erreicht wird. Sobald also das Diffusionsgleichgewicht zwischen dem Inneren der Lösung und der Nernstschen adhärierenden Schicht hergestellt ist, besteht wohl auch zwischen der festen Wand und dem Inneren der Lösung das Gleichgewicht, oder vielmehr (mit Rücksicht auf die nachfolgenden allmählichen Einlagerungen des Adsorptivs in die feste Phase) ein stationärer Zustand, dessen Vorhandensein sich experimentell durchaus sicher feststellen läßt. Die Lage dieses stationären Verteilungs-(Austausch)zustandes hängt in erster Linie von der Zahl der austauschbaren Wandbestandteile ab, die sich — nach unseren Erfahrungen — wiederum je nach der Natur der aufprallenden Ionen und von der Temperatur, also von der Wirksamkeit der Stöße zwischen den auszutauschenden Ionen abhängt. Mit Rücksicht hierauf scheint es berechtigt, von einer Aktivierung der Austauschprozesse zu sprechen, obwohl unser Aktivierungsfaktor, so wie dieser Begriff in unserer vorangehenden Mitteilung definiert wurde und weiter unten angewendet werden soll, eigentlich keine kinetische, sondern mehr eine Gleichgewichtsgröße darstellt.

Das folgende konkrete Beispiel möge das Gesagte erleuchten. Es handle sich um den Austausch von radioaktiven ThB (Pb*)-Ionen zwischen festem $PbSO_4$ und gesättigter Bleisulfatlösung. In diesem Falle führt die Austauschreaktion zum folgenden Gleichgewicht:

$$(PbSO_4)_{fest} + (Pb^*)^{++} \rightleftarrows [(Pb^*)SO_4]_{fest} + Pb^{++}.$$

Wendet man also das Massenwirkungsgesetz auf die Grenzschicht an, so ergibt sich:

$$\frac{[(Pb^*)SO_4]\cdot[Pb^{++}]}{[PbSO_4]\cdot[(Pb^*)^{++}]} = K,$$

wo die eingeklammerten Größen mit Stern die Konzentrationen der radioaktiven, die anderen aber die der gewöhnlichen Molekül- bzw. Ionenarten in der Grenzschicht bedeuten sollen. Nach Dividieren durch das (unbekannte) Volumen der Grenzschicht ergibt sich:

$$\frac{x}{y} = K\cdot\frac{X}{Y}, \qquad (1)$$

wo x und y bzw. die Mengen der eingetauschten und in der Lösung gebliebenen ThB(Pb*)-Atome, während X und Y bzw. die Menge sämtlicher Bleiatome der festen Wand und der Lösung bedeutet.

Für die in Gl. 1 vorkommende Gleichgewichtskonstante K verlangt nun die Panethsche Annahme den Zahlenwert 1, welcher Zahlenwert aus der Anschauung tatsächlich unmittelbar folgen sollte, wenn die Ionen der Lösung sich mit den Wandatomen ungehemmt vermischen könnten und außerdem keine Asymmetrie in dem energetischen Verhalten der verschiedenen Wandbestandteile vorhanden wäre. Da aber dies erfahrungsgemäß nur selten der Fall sein dürfte, unterscheidet sich die Gleichgewichtsgröße K im allgemeinen mehr oder weniger von der Einheit und ist auch temperaturabhängig, und zwar im Sinne der allgemeinen Gleichgewichtslehre:

$$K = K_0\cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

wo im symmetrischen Fall $K_0 = 1$, wenn es sich um „Selbstadsorptionssysteme" handelt (z. B.

[3]) L. Imre, Z. physik. Chem. **153**, 262 (1931); I. M. Kolthoff und E. B. Sandell, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2170 (1933).

[4]) W. Nernst, Z. physik. Chem. **47**, 50 (1904)

Adsorption von Pb^{++} an Bleisulfat), während in „Fremdadsorptionssystemen" $K_0 \gtrless 1 \cdot (E =$ die „Aktivierungsenergie" pro Gramm Mol Adsorptiv). Die Gleichgewichtsgröße K ist diejenige Größe, die wir für den symmetrischen Fall „Aktivierungsfaktor" genannt haben.

Eine andere Bemerkung, die der experimentellen Bestimmung unseres Aktivierungsfaktors vorausgeschickt werden soll, bezieht sich auf dessen Trennung von dem ebenfalls in unseren Überlegungen vorkommenden (und oben schon erwähnten) Symmetriefaktor. Auch dieser hängt von der Temperatur und von der Adsorptivkonzentration ab, wenn also aus Meßresultaten auf den Zahlenwert nur des Aktivierungsfaktors geschlossen werden soll, so muß man zunächst das Mitspiel des Symmetriefaktors experimentell ausschalten.

Nun hat es den Schein (siehe weiter unten), daß sich der Zahlenwert des Symmetriefaktors mit Hilfe von Beobachtungen über das elektrochemische Verhalten des festen Pulvers feststellen und so aus dem Gesamteffekt der Austauschadsorption absondern läßt; aber auch ohne irgendwelche elektrochemische Messungen läßt sich der Zahlenwert des Symmetriefaktors in einem Extremfall voraussagen, nämlich in dem Fall großer Adsorptivkonzentrationen. Es zeigt sich nämlich, daß die Asymmetrie in dem adsorptiven Verhalten der Gitterbestandteile sich bei zunehmenden Adsorptivkonzentrationen des schwächer adsorbierten Wandbestandteils allmählich ausgleicht, das heißt der Zahlenwert des Symmetriefaktors erreicht bei großen Adsorptivkonzentrationen für beide Gitterbestandteile den Zahlenwert 1.

Es sei auf folgende Beobachtungen hingewiesen, die unsere Aussage rechtfertigen.

Nach den in Fig. 4 (Seite 156) der Mitteilung I dargestellten Versuchen entsprach die Zahl der Adsorptionsstellen für Pb^{++}-Ionen an 1 g eines gewissen Bleichromatpulvers $2{,}23 \cdot 10^{-7}$ g Mol und für CrO_4^{--}-Ionen $5{,}9 \cdot 10^{-7}$ g Mol, beides im Grenzfall sehr geringer Adsorptivkonzentrationen. Dagegen ergaben sich die entsprechenden Zahlenwerte im Gebiet großer Adsorptivkonzentrationen zu $6{,}0 \cdot 10^{-7}$ g Mol bzw. $5{,}9 \cdot 10^{-7}$ g Mol, also praktisch gleich. Da nun die Isothermen für die wahre Adsorption und für die Austauschadsorption vollkommen affin verlaufen, so folgern wir aus den zitierten Daten, daß die Zahl der austauschfähigen Stellen der Bleichromat-Oberfläche für Pb^{++}-Ionen und für CrO_4^{--}-Ionen bei großen Adsorptivkonzentrationen einander gleich sind, obwohl bei sehr geringen Konzentrationen sich eine starke Asymmetrie in dem adsorptiven Verhalten der beiden Ionen zeigt.

Um nun unsere Folgerung noch mehr zu unterstützen, haben wir die Austauschadsorption von Pb^{++}-Ionen und die von CrO_4^{--}-Ionen an ein- und derselben Bariumsulfat-Oberfläche gemessen. Diese beiden Ionen verhalten sich gegenüber Bariumsulfat insofern ziemlich gleich, als die Löslichkeiten des an Bariumsulfat gebundenen Bleisulfates und des an Bariumsulfat gebundenen Bariumchromates nahe gleich sind (siehe weiter unten), wenn also die Asymmetrie bei großen Adsorptivkonzentrationen verschwindet, so ist bei großen Konzentrationen dieselbe Zahl der austauschfähigen Stellen für Pb^{++}-Ionen wie für CrO_4^{--}-Ionen zu erwarten, ungeachtet dessen, wie groß die entsprechenden Zahlen im Grenzfall sehr geringer Konzentrationen sind.

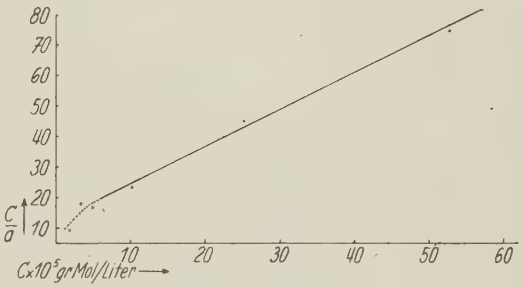


Fig. 1. Bariumsulfat. Austauschadsorption von Kaliumchromat an 3,0 g Adsorbens; 60 ccm Lösung; 40° C Temperatur.

Die Messungen, deren Resultate in Fig. 1 dargestellt sind, haben nun die folgenden zahlenmäßigen Daten geliefert. Die Zahl der austauschfähigen Stellen an der Oberfläche eines Gramm Bariumsulfat-Pulvers entsprach für Pb^{++}-Ionen $0{,}05 \cdot 10^{-6}$ g Mol, für CrO_4^{--}-Ionen $0{,}17 \cdot 10^{-6}$ (?) g Mol bei geringen Konzentrationen, dagegen erhielten wir bei großen Adsorptivkonzentrationen die folgenden Zahlenwerte: $0{,}26 \cdot 10^{-6}$ g Mol für Pb^{++}-Ionen und $0{,}28 \cdot 10^{-6}$ g Mol für CrO_4^{--}-Ionen. Die geringe Abweichung rührt wohl daher, daß die Löslichkeiten doch nicht ganz gleich sind: aus dem Verlauf der in Fig. 1 dargestellten Isothermen [„Pseudoisothermen" nach unserer Nomenklatur][5]) ergab sich der Löslichkeitswert $L = 12{,}9 \cdot 10^{-5}$ g Mol/Liter für das an $BaSO_4$ gebundene $PbSO_4$ und $10{,}2 \cdot 10^{-5}$ g Mol/Liter für das an $BaSO_4$ gebundene $BaCrO_4$, beides im Gebiet großer Adsorptivkonzentrationen.

Nach diesen Erfahrungen scheint es erlaubt, bei großen Konzentrationen des schwächer adsorbierbaren Wandbestandteiles den Wert 1 für den Symmetriefaktor in unseren Gleichungen einzusetzen, was eine sehr wesentliche Vereinfachung für die Auswertung der experimentellen Daten bedeutet.

[5]) L. Imre, Kolloid-Z. **91**, 37, (1940).

2. Experimentelles über den Aktivierungsfaktor.

Nach diesen Bemerkungen sollen nun die Einzelheiten unserer Messungen zur Diskussion gestellt werden. Entsprechend den theoretischen Ausführungen der ersten Mitteilung haben wir den Aktivierungsfaktor aus Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit der Austauschadsorption herzuleiten versucht. Die Fig. 2 faßt die Meßresultate zusammen, die mit je 0,5 g $BaSO_4$ als Adsorbens und $Pb(NO_3)_2$ als Adsorptiv in je 50 ccm Lösung gewonnen wurden; die Adsorption des Pb^{++}-Ions wurde mit Hilfe von ThB indiziert und auf die übliche Weise radiometrisch bestimmt.

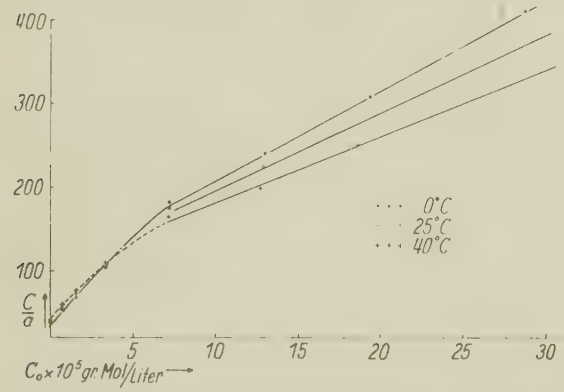


Fig. 2. Bariumsulfat. Austauschadsorption von Bleinitrat an 0,5 g Adsorbens; 50 ccm Lösung.

Die Figur ist typisch für das, was mit dem Begriff „Aktivierung" der Austauschadsorption ausgedrückt werden soll. Während nämlich bei geringen Adsorptivkonzentrationen die zu niedrigen Temperaturen gehörenden Adsorptionswerte die größeren sind, kehren sich die Verhältnisse um, sobald man zu höheren Adsorptivkonzentrationen übergeht. Dies entspricht wohl der Tatsache, daß nach Gl. 19 der ersten Mitteilung (Seite 153) das Adsorptionsverhältnis bei größeren Adsorptivkonzentrationen immer mehr durch die Zahl X^* der austauschfähigen Aktivstellen der Oberfläche bestimmt wird:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{y}{x} \approx \frac{1}{X^*} \cdot c$$

(bei großen c-Werten), da diese letztere (X^*) im Sinne unserer Aktivierungshypothese mit zunehmender Temperatur zunimmt

$$\left(X^* = X \cdot e^{\frac{E}{RT}}\right).$$

Aus der Neigung der zu größeren Konzentrationen gehörenden Teilen der Isothermen haben sich in der graphischen Analyse folgende Zahlenwerte für X^* ergeben:

Bei
0°C Temp. $X^* = 0{,}92 \cdot 10^{-6}$ g Mol
25°C Temp. $X^* = 1{,}05 \cdot 10^{-6}$ g Mol
40°C Temp. $X^* = 1{,}12 \cdot 10^{-6}$ g Mol
} $E = -802{,}3$ g cal.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Gesamtzahl (X) der Oberflächenmoleküle zu $4{,}12 \cdot 10^{-6}$ g Mol als Mittelwert, entsprechend $1{,}01 \cdot 10^4$ qcm Oberflächengröße pro je 1 g Adsorbens. Mikroskopisch wurde die spezifische Oberflächengröße dieses Präparates zu $9{,}5 \cdot 10^3$ qcm gefunden, also etwas niedriger als das Resultat der Indikatormessungen. Es ist höchstwahrscheinlich, daß die mikroskopische Messung prinzipiell eher niedrigere Resultate liefert, da sie die feinen Eintiefungen der Oberfläche nicht erfassen kann.

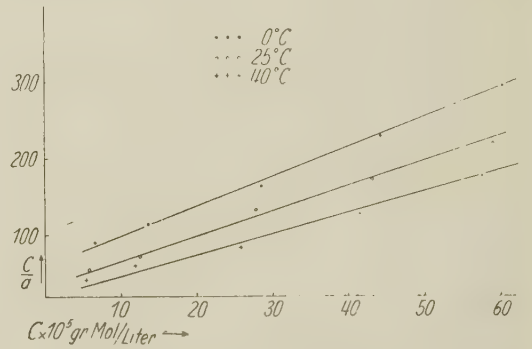


Fig. 3. Austauschadsorption von Bleinitrat an Bleichromat. 0,3 g Adsorbens; 50 ccm Lösung.

In der Fig. 3 haben wir die Resultate analog durchgeführter Messungen über das System $PbCrO_4/Pb^{++}$ (je 0,3 g Adsorbens) veranschaulicht. Die graphische Analyse der Kurven lieferte die folgenden Zahlenwerte:

Bei
0°C Temp. $X^* = 2{,}564 \cdot 10^{-6}$ g Mol
25°C Temp. $X^* = 3{,}05 \cdot 10^{-6}$ g Mol
40°C Temp. $X^* = 3{,}40 \cdot 10^{-6}$ g Mol
} $E = -1037$ g cal.

Als Mittelwert ergibt sich hieraus $X = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$ g Mol pro 0,3 g, also $5{,}83 \cdot 10^{-5}$ g Mol pro 1 g, entsprechend $6{,}94 \cdot 10^4$ qcm/g Adsorbens, während mit Hilfe von mikroskopischen Messungen die spezifische Oberflächengröße desselben Adsorbens zu $7{,}05 \cdot 10^4$ qcm gefunden wurde.

Eine besondere Beachtung verdient das System $PbS/Pb(NO_3)_2$, in dem F. Paneth und Mitarbeiter[6]) meistens eine sehr viel niedrigere Austauschadsorption gefunden haben, als den mikroskopischen Messungen entsprach. Wir haben zwei Bleisulfid-Präparate auf die Austauschadsorption gegenüber Pb^{++}-Ionen geprüft[7]); das eine Präparat wurde künstlich her-

[6]) F. Paneth, Radio-Elements as Indicators (New York 1928), 68.

[7]) Beides im Gebiet großer Adsorptivkonzentrationen.

gestellt und bestand aus äußerst feinen Körnchen, während das andere Präparat durch Pulverisieren von natürlichem Galenit gewonnen wurde.

Während bei der Adsorption von $Pb(NO_3)_2$ an dem künstlichen Bleisulfid kein Temperaturgang von X^* mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte (Fig. 4a: die Isothermen verlaufen im wesentlichen parallel), zeigte die Adsorption an dem Galenit eine starke Temperaturabhängigkeit (Fig. 4b). Daraus ist wohl zu folgern, daß die Austauschadsorption an dem künstlichen Bleisulfid mit verschwindender oder sehr kleiner Aktivierungsenergie erfolgte, während die Oberfläche des Galenits nur eine mit beträchtlicher Aktivierungsenergie verbundene Austauschadsorption erlaubte.

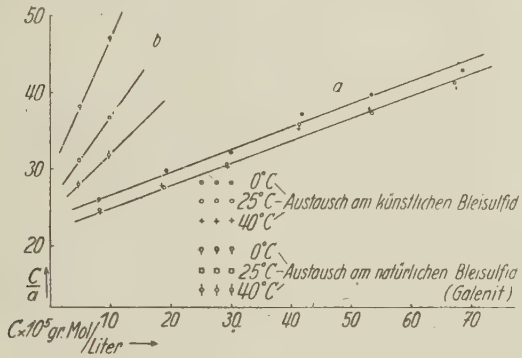


Fig. 4. Austauschadsorption von Bleinitrat an Bleisulfat. 0,5 g Adsorbens (a) bzw. 1,5 g (b), je 50 ccm Lösung.

Die aus den Isothermen hergeleiteten Zahlenwerte für X sind: Bei dem künstlichen Präparat $X \approx X^* = 6{,}78 \cdot 10^{-5}$ g Mol, entsprechend $5{,}96 \cdot 10^4$ qcm/g Adsorbens (mikroskopisch: $3{,}8 \cdot 10^4$ qcm/g).

Bei dem Galenit:

Bei
0°C Temp. $X^* = 6{,}29 \cdot 10^{-7}$ g Mol
25°C Temp. $X^* = 9{,}24 \cdot 10^{-7}$ g Mol
40°C Temp. $X^* = 13{,}20 \cdot 10^{-7}$ g Mol
$\Big\} E = -2505$ g cal.

Daraus berechnet sich $X = 4{,}02 \cdot 10^{-5}$ g Mol pro 1 g Adsorbens, entsprechend $3{,}54 \cdot 10^4$ qcm/g Adsorbens (mikroskopisch $1{,}3 \cdot 10^4$ qcm/g)[8]).:

Diese Beispiele dürften den Schluß als erlaubt und begründet erscheinen lassen, daß unserem Begriff des Aktivierungsfaktors eine streng definierbare und experimentell recht genau kontrollierbare Bedeutung zukommt, und daß mit Hilfe dieses Begriffes eine Präzisionsmessung der Oberflächengröße von festen Pulvern durchgeführt werden kann.

[8]) Es ist wahrscheinlich, daß die mikroskopische Messung beim Sulfid allzu niedrige Resultate lieferte, weil die ganz feinen Körnchen, die man leicht für schwarze Schmutzteilchen hielt, aus diesem Grunde sicher nicht alle in die Statistik der Teilchen mit aufgenommen wurden.

3. Theoretisches und Experimentelles über den Symmetriefaktor.

Wie es in der ersten Mitteilung und auch hier (siehe oben) auseinandergesetzt wurde, ist die Abweichung des Zahlenwertes des Symmetriefaktors von der Einheit gleichbedeutend mit der Tatsache, daß die Zahlen der Adsorptionsstellen für Kation und Anion des Adsorbens in vielen Systemen nicht äquivalent sind. Da nun eine unmittelbare experimentelle Bestimmung der Zahl der Adsorptionsstellen sowohl für Kationen wie für Anionen ein und desselben Adsorbens sich nur selten durchführen läßt, erscheint die Messung einer eventuellen Asymmetrie auf anderem Wege notwendig.

Ein solcher Weg bietet sich durch Beobachtungen über das elektrochemische Verhalten des Adsorbens. Rein qualitativ läßt sich nämlich nachweisen[9]), daß ein asymmetrisches adsorptives Verhalten von Kationen und Anionen zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche führt, die dann u. a. in den kolloidchemischen Eigenschaften des Adsorbens zur Geltung kommt. Im folgenden soll nun versucht werden, den Zusammenhang des Symmetriefaktors mit elektrochemischen Daten auch zahlenmäßig zum Ausdruck zu bringen.

Zu diesem Zweck stellen wir uns den folgenden Kreisprozeß vor, entsprechend unseren Vorstellungen über die einzelnen Austauschprozesse (siehe die erste Mitteilung, S. 152):

1. Überführung je eines Gramm Atoms der positiven Bestandteile (Ionen) des Adsorbens aus dem Inneren des Gitters in das Innere der Lösung; die dabei eintretende Änderung der freien Energie — abgesehen von dem Vorzeichen — beträgt, für je ein Ion gerechnet:

$$|\Delta F_+| = \frac{1}{\nu} \cdot RT \ln A_+ + \text{konst.},$$

wo A_+ = Aktivität des betreffenden positiven Bestandteils (Ions) in der Lösung und ν = Gesamtzahl der positiven und negativen Bestandteile (Ionen) in je einem Molekül des Gitters.

2. Überführung je eines Gramm Atoms der negativen Bestandteile (Ionen) des Adsorbens aus dem Inneren des Gitters in das Innere der Lösung, begleitet durch die folgende Änderung der freien Energie (für je ein Gramm Ion):

$$|\Delta F_-| = \frac{1}{\nu} \cdot RT \ln A_- + \text{konst.}$$

(dieselbe Konstante wie bei 1).

3. Beförderung der infolge von 1. und 2. im Inneren des Gitters frei gewordenen Plätze an die Oberfläche innerhalb der festen Phase; die

[9]) E. Lange und P. W. Crane, Z. physik. Chem. **141**, 225 (1929).

dabei auftretende Änderung der freien Energie ist vernachlässigbar klein. (Sie entspricht etwa der Spaltung des Gitters).

4. Überführung der äquivalenten Mengen positiver Ionen aus dem Inneren der Lösung an die infolge von 1.—3. entstandenen freien Plätze der Oberfläche, und zwar in Form von radioaktiven Atomarten; die entsprechende Energieänderung beträgt, pro je ein Gramm Ion gerechnet:

$$|\Delta f_+| = \frac{1}{\nu} \cdot RT \ln \frac{[a_+]}{(a_+)} + \text{konst.}$$

$\{(a_+) =$ Aktivität in der Lösung, $[a_+] =$ Aktivität im adsorbierten Zustand$\}$.

5. Dasselbe wie 4., durchgeführt mit den negativen Ionen der Lösung:

$$|\Delta f_-| = \frac{1}{\nu} \cdot RT \ln \frac{[a_-]}{(a_-)} + \text{konst.}$$

(dieselbe Konstante wie bei 4.).

6. Überführung der an der Oberfläche angelagerten radioaktiven Atomarten in denselben gegenseitigen elektrischen Zustand, in welchem sich die ursprünglichen Gitterbestandteile im Inneren de. festen Phase befinden. Die hierbei eintretende Änderung der freien Energie entspricht der Überwindung von elektrischen Dipolkräften, herrührend von der Doppelschicht an der Phasengrenze, die infolge ungleichmäßiger Anlagerung von Kationen und Anionen entstanden ist. Ist das Potential dieser Kräfte ε, so beträgt die genannte elektrische Arbeit für je ein n-wertiges Ion:

$$|\Delta F_e| = \varepsilon \cdot nF,$$

wo F die Faradaysche Konstante darstellt.

Nun müssen wir die angeführten Energiebeträge noch mit den entsprechenden Vorzeichen versehen. Dem üblichen Brauche folgend wollen wir dabei diejenigen Energiebeträge, die der Überführung von positiver Elektrizität in das Innere der Lösung entspricht, mit positivem Vorzeichen verwenden. Außerdem wollen wir — um die weiteren Überlegungen zu vereinfachen — statt der Aktivitäten die entsprechenden Konzentrationen einführen; weiterhin wollen wir vorerst nur binäre 1—1 wertige Verbindungen betrachten, also folgende Substitutionen durchführen: $\nu = 2$ und $n = 1$.

Wenn wir nun die auf diese Weise erhaltenen elektrischen Äquivalente der Energiebeträge 1.—6. addieren, so bekommen wir den Wert Null, weil ja das System nach Beendigung des Kreisprozesses sich in demselben elektrischen Zustande befindet wie am Anfang des Kreisprozesses. Es gilt also die folgende Beziehung:

$$+|\Delta F_+| - |\Delta F_-| + |\Delta f_+| - |\Delta f_-| - \varepsilon \cdot F = \frac{1}{2} \cdot RT \cdot \left\{ \ln C_+ - \ln C_- + \ln \frac{[x_+]}{(y_+)} - \ln \frac{[x_-]}{(y_-)} \right\} - \varepsilon \cdot F = 0.$$

Um diese Gleichung auswerten zu können, müssen wir noch die folgenden Zusammenhänge berücksichtigen:

$$C = \frac{L}{C_+}$$

($L =$ Löslichkeitsprodukt der Ionen des Adsorbens);

$$\frac{y_+}{x_+} = \frac{1}{X_+} \cdot V \cdot C; \qquad \frac{y^-}{x^-} = \frac{1}{X_-} \cdot V \cdot C,$$

wo X_+ und X_- die Zahl der Austauschplätze für Kationen bzw. Anionen, V das Volumen der Lösung und C die Konzentration des Adsorptivs (z. B. im System Silberchlorid-Silbernitrat die Gesamtkonzentration von $AgCl + AgNO_3$) in der Lösung bedeutet. (Alles im Austauschadsorptions-Gleichgewicht.)

Danach läßt sich die obige Gleichung auf die nachstehende Form bringen:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \cdot \ln C_+ - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{X_-}{X_+} - \frac{1}{2} \frac{RT}{F} \cdot \ln L. \quad (2)$$

Stellt man also ein Konzentrationselement her, dessen Elektroden aus dem Material des Adsorbens bestehen, so ergibt sich die elektromotorische Kraft dieses Elements zu:

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{C_+}{(C_+)_0} - \frac{1}{2} \cdot \frac{RT}{F} \cdot \left[\ln \frac{X_-}{X_+} - \ln \left(\frac{X_-}{X_+} \right)_0 \right],$$

wobei der Index 0 auf die gesättigte Lösung des Adsorbens hindeutet. Hieraus erhält man schließlich:

$$\ln \left(\frac{X_-}{X_+} \right)_0 = -2 \ln \frac{C_+}{(C_+)_0} + \frac{2F}{RT} \cdot (\varepsilon - \varepsilon_0) + \ln \frac{X_-}{X_+}. \quad (3)$$

Nun erklärt sich nach der hier skizzierten Auffassung die Ladungsfreiheit des Adsorbens dadurch, daß die durchschnittlichen Zahlen der Austauschplätze für die in der Lösung gerade vorhandenen Anionen und Kationen die Wirkung der Konzentration C_+ gerade ausgleicht. Weiterhin ist anzunehmen[10]), daß diese Ladungsfreiheit auch das Verschwinden des ζ-Potentials mit sich bringt.

Tritt nun dieser elektrische Äquivalenzpunkt z. B. bei einer ganz bestimmten Konzentration C_+^* des Gitter-Kations auf, so hat man nach Gl. 2 (wegen des Verschwindens von ε bei diesem Punkt) den folgenden Zusammenhang:

$$\ln \frac{X_-^*}{X_+^*} = -\ln \frac{C_+^*}{(C_+)_0},$$

also schließlich:

$$\ln \left(\frac{X_-}{X_+} \right)_0 = + \frac{2F}{RT} \cdot (\varepsilon - \varepsilon_0). \quad (4)$$

Es bietet sich also die Möglichkeit, mit Hilfe von kombinierten Messungen über das ζ-Potential und das Nernstsche Potential das Verhältnis der Aktivstellen und daraus den Symmetriefaktor $\sigma(o)$ für Kation und Anion des

[10]) E. Lange und P. W. Crane, l. c.

Adsorbens in dem Grenzfall der reinen gesättigten Lösung herzuleiten. (Bei großen Adsorptivkonzentrationen ist dieser Faktor — wie wir oben gesehen haben — gleich eins.)[11]).

Aus verschiedenen technischen Gründen war es leider nicht möglich für uns, die Gültigkeit der Gl. 4 in allen Einzelheiten gleich hier zu überprüfen (dies möge einer späteren Arbeit vorbehalten werden); wir haben nur ein System untersucht, nämlich das System AgCl—$AgNO_3$, doch dürften auch die wenigen hierbei gewonnenen experimentellen Resultate ein orientierendes Bild darüber liefern, wie die obigen Vorstellungen einer experimentellen Kontrolle zugänglich sind.

Zunächst haben wir den elektrischen Äquivalenzpunkt des soeben erwähnten Adsorptionssystems aufgesucht, mit Hilfe von Messungen über Abhängigkeit des ζ-Potentials von der Elektrolytkonzentration. Diese Messungen wurden mit einem, im wesentlichen dem Lange-Craneschen[12]) ähnlichen Apparat bei 20° C Temperatur durchgeführt; die Ergebnisse sind aus Fig. 5 zu entnehmen. Wie diese Figur zeigt, findet sich der Äquivalenzpunkt bei einer Konzentration von $C_+^* = 1{,}08 \cdot 10^{-5}$ g Mol/Liter ($0{,}995 \cdot 10^{-5}$ g Mol/Liter AgCl + $0{,}085 \cdot 10^{-5}$ g Mol/Liter $AgNO_3$).

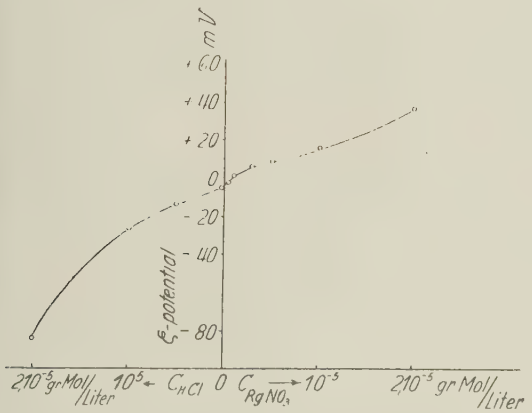


Fig. 5. ζ-Potential des Silberchlorides.

Hierauf folgte die Messung des Nernstschen Potentials, indem man je ein Stäbchen aus geschmolzenem Silberchlorid das eine in gesättigte Silberchloridlösung, das andere in die „Äquivalenzlösung" (Elektrolytkonzentration C_+^*) eintauchte, und die beiden Elektroden mit Hilfe von Reinsilberdraht zu einem Galvanelement kombinierte. Da aber hier nur äußerst winzige Elektrizitätsmengen zu erwarten waren, konnte an eine Kompensationsmessung in der üblichen Anordnung natürlich nicht gedacht werden, sondern die elektromotorische Kraft wurde mit Hilfe eines Quadrantenelektrometers gemessen, das eine Genauigkeit von etwa $\pm$ 1,0 Millivolt erlaubte. Es wurde gefunden:

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = 4{,}7 \text{ Millivolt};$$

hieraus berechnet sich das Verhältnis der Zahlen der Adsorptionsstellen nach Gl. 4 zu:

$$(X_-/X_+)_0 \approx 1{,}46.$$

Um nun diese Verhältniszahl zu kontrollieren, wurde die Adsorption von Cl^-- und Ag^+-Ionen an Silberchlorid bei geringen Konzentrationen auch direkt gemessen, und zwar mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen, bei 0° C Temperatur. Es wurden folgende Zahlenwerte gefunden:

Aus 60 ccm einer in 10^{-5} g Mol/Liter $AgNO_3$-Lösung gesättigten AgCl-Lösung wurden an 20,16 g Silberchloridpulver 22,72 Proz. $AgNO_3$ adsorbiert, das heißt $\frac{c}{a} = 56{,}7$.

Aus 60 ccm einer in 10^{-5} g Mol/Liter KCl-Lösung gesättigten AgCl-Lösung wurden an 10,08 g Silberchloridpulver 13,33 Proz. KCl adsorbiert, das heißt $\frac{c}{a} = 109{,}2$.

Hieraus berechnet sich[13]):

z_-/g Adsorbens $= 1{,}315 \cdot 10^{-7}$ g Mol;
z_+/g Adsorbens $= 0{,}833 \cdot 10^{-7}$ g Mol,

das heißt:

$\frac{z_-}{z_+} = 1{,}58$, in ziemlich guter Übereinstimmung mit dem aus dem Nernstschen Potential hergeleiteten Zahlenwert von $\left(\frac{X_-}{X_+}\right)_0$.

Nun könnte eine Einwendung gegen diesen Vergleich insofern erhoben werden, als die Verhältniszahl $\frac{z_-}{z_+}$ nicht aus Austauschversuchen, sondern aus Versuchen über die wahre Adsorption hergeleitet wurde. Nach unseren theoretischen Ansichten (siehe die 1. Mitteilung) muß für diese beiden Verhältniszahlen derselbe Wert erwartet werden, wie denn auch gewisse experimentelle Resultate, die am angeführten Orte diskutiert worden sind, für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen. Trotzdem erscheint ein unmittelbarer experimenteller Beweis hierfür noch wünschenswert, indem man z. B. die Aus-

[11]) Aber im allgemeinen nur für die Gitterbestandteile, nicht aber für die anderen, in der Lösung vorhandenen Ionen. So ist z. B. in dem Adsorptionssystem AgCl—$AgNO_3$ der Symmetriefaktor für Silbernitrat selbst bei sehr großen Konzentrationen wahrscheinlich nicht gleich eins, da ja die Zahl der Austauschplätze für Ag^+-Ionen durchweg größer sein dürfte als für NO_3^--Ionen.

[12]) E. Lange und P. W. Crane, l. c.

[13]) Siehe die Gl. 13 bei L. Imre, Kolloid-Z. 87, 16 (1939).

tauschadsorption von radioaktiven Cl^-- und ebenfalls radioaktiven Ag^+-Ionen an ein und demselben AgCl-Adsorbens zahlenmäßig feststellt und aus diesen Austauschadsorptionswerten die Zahlen der Adsorptionsstellen für Kationen und Anionen mit dem Ergebnis der Potentialmessungen vergleicht. Solche Messungen sind hier in Vorbereitung und sollen als die eigentliche experimentelle Grundlage für eine in allen Einzelheiten zu führende Diskussion über Asymmetrie der Grenzflächen dienen.

Zusammenfassung.

1. Das Austauschgleichgewicht an fest-flüssigen Phasengrenzen wurde vom Standpunkte der allgemeinen Gleichgewichtslehre aus diskutiert und eine Definition für den Aktivierungsfaktor der Austauschprozesse gegeben, indem derselbe mit einer besonderen Gleichgewichtsgröße identifiziert wurde.

2. Der Zahlenwert des Aktivierungsfaktors wurde aus dem Temperaturgang der Austauschadsorption hergeleitet. Bei Kenntnis dieses Zahlenwertes wurde dann die Gesamtzahl der Oberflächenmoleküle berechnet und mit mikroskopischen Meßresultaten über die Oberflächengröße verglichen. Es wurde im allgemeinen eine gute Übereinstimmung gefunden.

3. Über die Asymmetrie der Grenzfläche wurden thermodynamische Überlegungen angestellt, die zu einem, von der Nernstschen Elektrodpotential-Formel etwas abweichenden Ausdruck für das Grenzflächenpotential führt. Die Abweichung wurde im Grenzfall der reinen gesättigten Lösung des Adsorbens als das Maß der Asymmetrie nachgewiesen.

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld.

Über die Adsorptionswärme an wärmekoaguliertem Ferri-(III)-hydroxydsol.

Von Alfred Dobrowsky (Wien). (Eingegangen am 27. Oktober 1943)

In einer gründlichen Arbeit untersuchte Doerinckel[1]) den Wärmeeffekt, der bei der Koagulation von Ferrioxydhydratsol mit Kaliumoxalat entstand. Die hierbei auftretende stets positive Wärmetönung nannte Doerinckel die Koagulationswärme des Sols.

Recht besehen, ist aber diese Koagulationswärme (Q) die Summe von wahrer Koagulationswärme (WK) und Adsorptionswärme (AW), wenn man unter wahrer Koagulationswärme denjenigen Wärmeeffekt versteht, der beim Übergang des Sols zum Gel ohne Mitwirkung einer weiteren Substanz auftritt.

Da ein Sol wohl von selbst in ein Gel übergehen kann, aber nicht umgekehrt, so muß das Sol energiereicher sein, beim Übergang also Wärme frei werden. Eine solche Umwandlung kann nur durch langes Stehenlassen oder durch Erwärmen herbeigeführt werden, weshalb eine direkte Bestimmung des zu erwartenden kleinen Wärmeeffektes sich wohl kaum durchführen lassen wird.

Gering wird dieser Effekt deshalb sein, weil es zu keiner eigentlichen Oberflächenverkleinerung kommt, da die kleinen Teilchen nicht zu größeren verschmelzen. Bei der Gelbildung kommt es nur zu einer Agglomerierung der einzelnen Teilchen; da die eingehüllt liegenden eine geringere Oberflächenaktivität haben mögen, so läuft das Ergebnis doch auf eine Verminderung der wirksamen Oberfläche hinaus.

Ich versuchte WK indirekt zu bestimmen, indem ich zunächst Ferrioxydhydratsol durch Wärme koagulierte und dann den Wärmeeffekt bestimmte, der bei der Adsorption des Elektrolyten an das Gel auftrat (AW). Zu berücksichtigen ist noch die Verdünnungswärme des Elektrolyten (VW). Für WK erhält man dann nach Fig. 1

$$WK = Q + VW - (AW + VW) = Q - AW.$$

Voraussetzung für diese Bestimmung ist, daß das Koagulationsprodukt ein definiertes Endprodukt, d. h. unabhängig von der Art seiner Entstehung ist und damit dieselbe AW gibt.

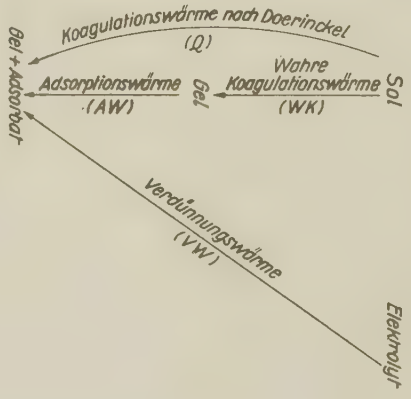


Fig. 1

Es zeigte sich jedoch, daß die durch Wärme ausgeflockten Ferrihydroxydgele je nach ihrer Entstehungsgeschichte sehr verschiedene Adsorptionswärmen geben.

War somit eine Bestimmung von WK im Sinne von Fig. 1 daher auch nicht möglich, so

[1]) Doerinckel, F., Z. anorg. Chem. 66, 20 (1910).

wurden doch einige Gesetzmäßigkeiten beobachtet, die vielleicht einer Mitteilung wert sind.

Versuchsteil.

Das Kalorimeter.

Zur Messung der geringen Wärmemengen konstruierte ich ein Mischungskalorimeter (Fig. 2), das in Verbindung mit einem Ultrathermostat nach Hoeppler auch bei erheblichen Schwankungen der Zimmertemperatur eine Temperaturkonstanz von 0,005—0,01° zeigte.

Das in einem Eisenzylinder mit Gummi eingeklemmte Dewar-Gefäß wird von einem Aluminiumblock bedeckt, dessen unterer Teil in das vom Thermostat umgewälzte Wasser taucht. Dies ist der wesentliche Punkt der Konstruktion. Durch die gute Leitfähigkeit des Aluminiumblocks, der am Umfang vom Wasser bespült wird, ist der Deckel dem Einfluß der Lufttemperatur entzogen. Außerdem wurde er mit fünf Aluminiumfolien, hochglänzend von 0,02 mm Dicke, getrennt durch dünnes Schreibmaschinenpapier, belegt; die Kante wurde mit Heftpflaster angeklebt und dieses mit Zelluloselack überstrichen.

Zur Messung kleiner Temperaturdifferenzen (keine Strahlung) ist dieser temperierte Deckel wirksamer als einer aus isolierendem Material allein. Der Unterschied liegt darin, daß ein bloß isolierender Deckel ein Diagramm nach Fig. 3a liefert, das beschriebene Kalorimeter in Verbindung mit einem Thermostat jedoch nach Fig. 3b, wobei eine Korrektur überflüssig wird.

Dies ist durchaus wesentlich, wenn sich die Versuchsdauer (wie bei langsamer Adsorption) auf mehrere Stunden erstreckt, weil dann 3a in 3c ausartet und überhaupt kein definierter Wert zu erhalten ist.

Das Eisensol befand sich im Dewar, die kleine Menge Kaliumoxalatlösung in dem inneren Kupfergefäß, das innen und außen mit Zelluloselack überzogen ist. Der Verschluß mit einem Gummiring, der durch Federkraft angepreßt wird, ist aus der Figur ersichtlich. Vor dem Versuch bringt man beide Lösungen durch Eintauchen in den Thermostaten

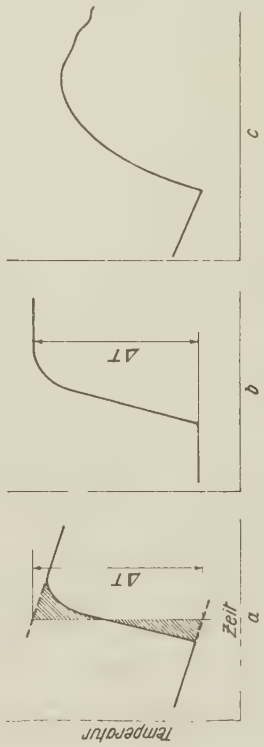


Fig. 3. Temperaturgang in verschiedenen Kalorimetern.

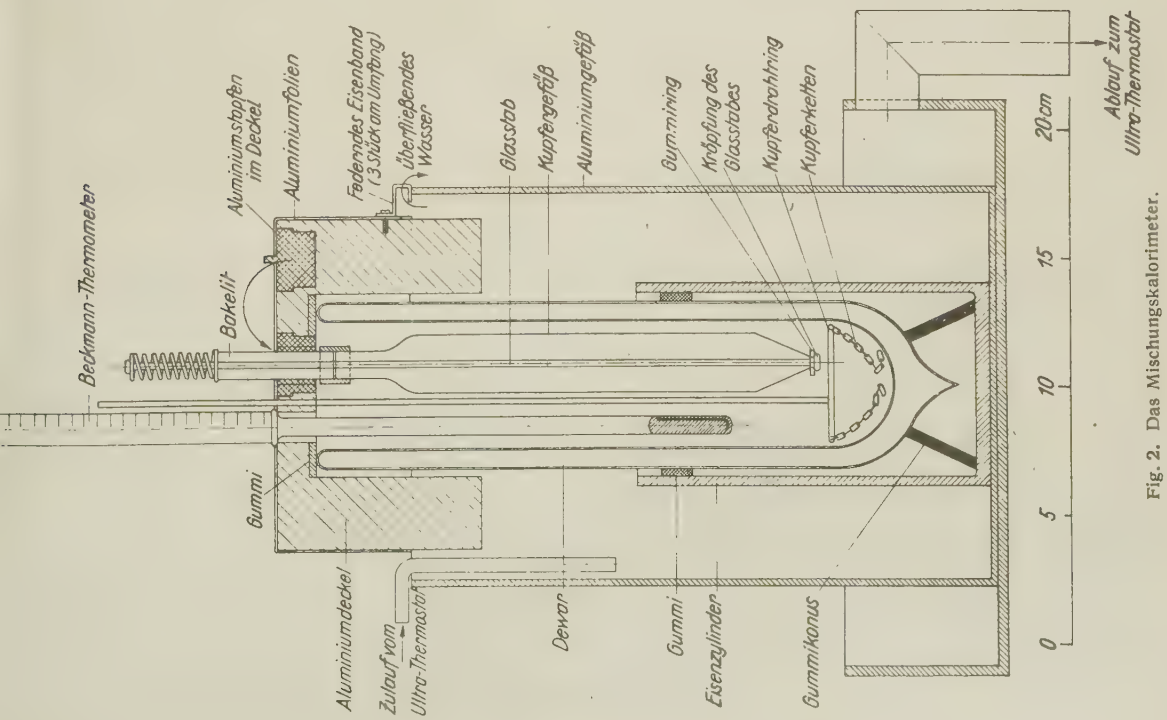


Fig. 2. Das Mischungskalorimeter.

auf annähernd gleiche Temperatur und beschickt dann Dewar und Kupferrohr. Nach etwa 10 Minuten hat man durch einiges Rühren die Sicherheit, daß der Temperaturausgleich in beiden Lösungen auf 0,010° vollzogen ist; da sich die Volumina beider Lösungen wie 1:10 verhalten, bleibt die Temperaturänderung im Dewar unter 0,001° und damit in der Fehlergrenze der Ablesung des Beckmannschen Thermometers, das mit einer 10fach vergrößernden kathetometrisch montierten Lupe abgelesen wird. Man wartet noch etwa 1 Stunde bis die Temperatur konstant geworden ist. (Nach Fig. 3b horizontaler linker Ast.) Zur Mischung läßt man das Kupferrohr auslaufen, entfernt es und verschließt das Loch mit einem Aluminiumstopfen, der in einer Vertiefung des Aluminiumblockes die richtige Temperatur angenommen hat.

Gerührt wurde von Hand aus mit einem Glasstab, der außer dem einfachen Drahtring noch zwei kupferne Kettchen trug, die zum Aufwirbeln des Gels sehr geeignet sind. Rührt man sofort nach dem Vermischen, bleibt das Gel flüssig. Um immer mit demselben Wasserwert (14,2 cal) rechnen zu können, wurden stets annähernd gleiche Volumina verwendet.

Tabelle I. Verwendete Lösungen.

Lösung Nr.	Bezeichnung im Text	Substanz	Zusammensetzung	spez. Gewicht/21°	spez. Wärme ber.cal/g	Verdünnungswärme bei 1 + 10	spez. Leitfähigkeit Ω^{-1} cm^{-1}	spez. Leitfähigkeit bei einer Verdünnung
I	Fe-Sol 10%	Liquor Ferri oxydati dialysati 10% (duplex) Merck	gef. 10,15% Fe_2O_3	1,103	0,899	—	0,00337	10 + 1
II	2 n-K.oxalat	Kalium oxalicum neutrale Merck $(COOK)_2 \cdot H_2O$	184,2 g im Liter	1,115	0,835	—0,43 cal/ccm —0,386 cal/g	0,01705	1 + 10
III	Fe-Sol 2%		Lösung I mit H_2O(1 + 4)	1,021	0,980	—	0,00143	10 + 1
IV	0,4 n-K.oxalat		Lösung II mit H_2O(1 + 4)	1,025	0,967	—	0,00386	1 + 10

Versuche:

Koagulation bzw. Adsorption in konzentrierter Lösung.

Ausführung: Eine Menge von z. B. 351,5 g = 318 ccm der Lösung I enthaltend ca. 35,5 g Fe_2O_3 wurde in einer Druckflasche im elektrischen Trockenschrank erwärmt. Von Lösung II wurde stets der genau zehnte Volumteil, also etwa 35,5 g = 31,8 ccm im Mischungskalorimeter bei einer Temperatur von 20,0—20,1°, die auf circa ± 0,002° konstant gehalten wurde, zugesetzt. ΔT ist der am Beckmann Thermometer abgelesene Temperaturanstieg, der sich nach der angegebenen Dauer konstant einstellte.

Hier und im folgenden beziehen sich alle Wärmemengen auf ein Grammolekül Fe_2O_3, also auf 159,7 g, die Verdünnungswärme des K.oxalates ist schon in Abzug gebracht.

Nur in den Versuchen 4 bis 7 war das Sol vollkommen ausgeflockt, so daß der beobachtete Wärmeeffekt nur auf Adsorption zurückzuführen ist. Die Leitfähigkeit bei Versuch 1 war 0,0198 Ω^{-1} cm^{-1}.

Koagulation bzw. Adsorption in verdünnter Lösung.

Versuchsausführung wie früher, jedoch wurden zu z. B. 351,5 g = 334 ccm Lösung II jeweils der zehnte Volumteil von Lösung IV hinzugefügt, also etwa 34,2 g = 33,4 ccm. Alleinige Adsorptionswärme nur in Versuch 14. Nebenbei sei erwähnt, daß die Geladsorbate von Versuch 9, 10 und 13 rascher sedimentieren als von Versuch 8 (Fig. 4). Für den Verteilungszustand, das heißt die Größe der wirksamen Oberfläche sagt dies freilich nichts aus, da die Sedimentationsgeschwindigkeit offenbar durch die Agglomerierung der Teilchen gegeben ist.

Die Leitfähigkeit bei Versuch 8 war 0,00526 Ω^{-1} cm^{-1}.

Tabelle II. Fe-Sol 10% + 2n-K.oxalat.

Vorbehandlung des Sols	ΔT Grad	Dauer Min.	Q/g MG (bei 20,0°) cal
1. keine	0,238 0,244 0,238	18 17 19	$Q = 369$ $Q = 378$ $Q = 369$
2. Ultraschall 10 Min. 540 KH äußerlich unverändert	0,261	16	$Q = 404$
3. 3 Stunden 110°, äußerlich unverändert	0,242	21	$Q = 375$
4. 16 Stunden 120°, vollkommen ausgeflockt	0,373		$AW = 582$
5. Eingeengt bis zum schmierigen Rückstand, aufgewogen mit Wasser, dann Ultraschall wie oben	0,383	54	$AW = 592$
6. 60 Stunden 120°, ganz koaguliert	0,333	67	$AW = 496$
7. zur Trockene eingedampft, Rückstand mit Wasser zerrieben, aufgewogen	0,206	17	$AW = 311$

Tabelle III. Fe-Sol 2%+0,4 n-K.oxalat.

Vorbehandlung des Sols	ΔT Grad	Dauer Minuten	Q/gMG cal	Bemerkung, Farbe
8. keine	0,050 0,052	3 3	$Q = 444$ $Q = 461$	Umbra, etwa 5ni nach Ostwald
9. 16 Stunden 110°, teilweise ausgeflockt	0,072	60	$Q = 624$	Indischrot
10. 16 Stunden 110°, dabei 100 g Wasser verdampft, dann aufgewogen	0,082	38	$Q = 711$	Englischrot 5ne
11. 36 Stunden 110—120°, teilweise ausgeflockt	0,384	58	$Q = 3450$	
12. 48 Stunden 120°, teilweise abgesetzt	0,147	25	$Q = 1340$	Im Filtrat Fe und Oxalsäure nachweisbar
13. 48 Stunden 120°, dabei 125 g Wasser verdampft, teilweise abgesetzt, aufgewogen	0,069	13	$Q = 600$	Helles feuriges Englischrot
14. Eingedampft zur Trockene, schwarze metallische Schuppen, unter Wasser zerrieben, aufgewogen	0,052	18	$AW = 473$	Im Filtrat keine Oxalsäure nachweisbar

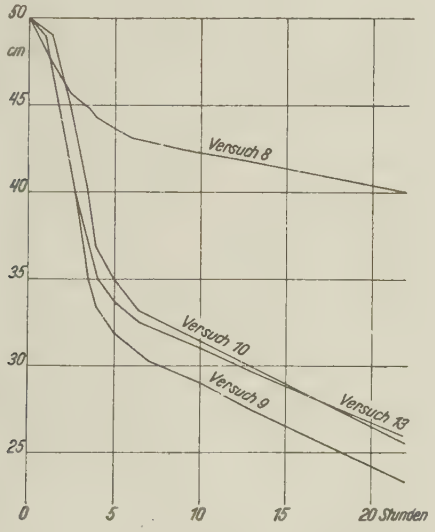


Fig. 4. Sedimentierung von Adsorbaten.

Tabelle IV. Eisenhydroxyd-Mineralien.

Mineral	ΔT Grad	Dauer Min.	Q/g MG cal
15. Raseneisenerz von Ronsberg, Böhmen, gef. 10,16% H_2O, spez. Wärme 0,145 cal/g	0,120	180	214
16. Stilpnosiderit von Bieber bei Wetzlar aus der Grube Eleonore, gef. 11,15% H_2O	0,173	173	313

Die Mineralien wurden in der Achatschale zerrieben und dann durch ein Phosphorbronzegewebe von 12000 Maschen/qcm gesiebt. Um die Verhältnisse der Versuche der Serie 1 herzustellen, wurde eine Einwaage gewählt, die 35,1 g wasserfreier Substanz entspricht. Mit Wasser wurde auf 351,5 g aufgewogen. Ferner wurden 35,5 g 2 n-K.oxalatlösung zur Adsorption angewendet.

Zu bemerken ist, daß beide Mineralien neben Fe_2O_3 noch Al_2O_3, CaO usw. enthalten; es ist also nicht ausgeschlossen, daß beim beobachteten Wärmeeffekt auch chemische Umsetzungen mitspielen.

Ergebnis der Versuche:

Die Koagulationswärme ($Q = WK + AW$) eines frischen Ferri-(III)-hydroxydsols mit Kaliumoxalat ist kleiner als die eines wärmebehandelten Sols.

Sole, die bis zur teilweisen Ausflockung erhitzt wurden, geben noch höhere Werte. Erhitzt man ein Sol bis zur Abscheidung des gesamten Eisenoxyds, so liegt die Adsorptionswärme ebenfalls über der Koagulationswärme des ursprünglichen Sols. Durch noch längere Erhitzung kann man das ausgeflockte Sol in einen Zustand bringen, in dem die Koagulationswärme bzw. die Adsorptionswärme wiederum auf den ungefähren Wert der Koagulationswärme des ursprünglichen Sols gesunken ist. Die Koagulationswärme durchläuft also für eine bestimmte Wärmebehandlung des Sols ein Maximum.

Eine ausschlaggebende Beziehung zwischen der adsorbierten Menge und der entwickelten Wärme scheint nicht zu bestehen.

Vorbehandlung des Sols bzw. Gels durch Ultraschall war in den zwei versuchten Fällen ohne Einfluß.

Die geschilderten Erscheinungen waren in zwei Versuchsserien verschiedener Konzentration qualitativ gleichartig; die spezifische Koagulationswärme bzw. Adsorptionswärme (bezogen auf das Grammolekulargewicht) lag jedoch bei verdünnter Lösung höher.

Zwei Eisenhydroxydmineralien ergaben Adsorptionswärmen, die der Koagulationswärme des Sols, oder was dasselbe bedeutet, der Adsorptionswärme sehr stark wärmebehandelter Gele entsprechen. Ob dies zufällig oder gesetzmäßig ist, kann nur durch weitere Versuche entschieden werden.

Wie die mehrfache Ausführung von Kalorimeterbestimmungen mit definierten Substanzen zeigen (Versuche 1 und 8), lassen sich die Werte mit zirka 4 Proz. Genauigkeit reproduzieren, doch werden die Verhältnisse bei längerer Versuchsdauer ungünstiger sein.

Die Leitfähigkeit ist nach der Koagulation kleiner als die Summe der Leitfähigkeiten der Ausgangslösungen, wenn man jede von diesen nach Tabelle I auf das Koagulationsendvolum verdünnt.

Es wäre verfrüht, bei diesem Stand der Versuche sich theoretische Vorstellungen zu machen. Hierzu müßten auch Sole und Gele anderer Stoffe untersucht werden, ebenso müßten die adsorbierten Mengen, die Zeitdauer der Adsorption, die Leitfähigkeit und der elektronenmikroskopisch festgestellte Verteilungsgrad der Gele berücksichtig werden. Auch müßte man auf die Beimengungen, die speziell bei Eisenhydroxydsolen sicherlich eine Rolle spielen, achten.

Wenn die vorliegende Notiz den einen oder anderen Fachgenossen ermuntern würde, auf diesem Gebiet tätig zu sein, so wäre der Zweck dieser Arbeit vollauf erfüllt.

Zusammenfassung.

Unter Koagulationswärme (Q) versteht man die Summe von wahrer Koagulationswärme (WK) und Adsorptionswärme (AW), wenn man mit WK den Wärmeeffekt bezeichnen will, der mit dem Übergang Sol → Gel, ohne Mitwirkung eines anderen Stoffes, verbunden ist.

Zur experimentellen Bestimmung von $WK = Q - AW$ wurde Eisenhydroxydsol thermisch in verschiedener Weise koaguliert und danach am so erhaltenen Gel die Adsorptionswärme mit Kaliumoxalat gemessen.

Es zeigte sich hierbei, daß die beim Vermischen von Eisenhydroxydgel und Kaliumoxalat entstehende Wärme abhängig ist von der Entstehungsgeschichte des Gels, somit keinen definierten Wert hat. Die AW thermisch entstandender Gele liegt über der Koagulationswärme der ursprünglichen Sole.

Auch durch vorangehende Wärmebehandlung des Sols, auch bis zur teilweisen Ausflockung, steigt die Koagulationswärme.

Das ursprüngliche Sol und der zur Trockene eingedampfte Rückstand geben ungefähr den gleichen Wärmeeffekt. Für die dazwischen liegende Wärmebehandlung des Sols (z. B. 2 Proz. Eisenhydroxydsol 48 Stunden 120° bei teilweiser Ausflockung) durchläuft die Wärmeentwicklung bei der Einwirkung von Kaliumoxalat ein Maximum.

Die Adsorptionswärme an zwei Eisenhydroxydmineralien ist ungefähr so groß wie die eines lange wärmekoagulierten Gels.

Ein Mischungskalorimeter wird beschrieben, das sich zur Messung der kleinen Temperaturzunahmen (0,05—0,38°) bewährt hat.

Aus dem Wernerwerk Elektrochemie der Siemens & Halske A. G., Berlin-Siemensstadt.

Die Rolle der Inhibitoren bei der elektrolytischen Metallabscheidung, II.

Von Hellmut Fischer (Berlin). (Eingegangen am 29. Oktober 1943)

Sekundärwirkungen hochmolekularer Inhibitoren bei relativ großer Belegungsdichte.

In einer früheren Veröffentlichung (1) wurde der Nachweis zu führen versucht, daß die Bestandteile des Elektrolyten je nach ihrer Adsorbierbarkeit an der Kathodenoberfläche als Inhibitoren den kathodischen Abscheidungsvorgang mehr oder weniger hemmen, indem sie aktive Zentren der Oberfläche, die Stellen des elektrolytischen Kristallwachstums, blockieren.

Handelt es sich um höhermolekulare Kristalloide oder um Kolloide, meist starke Adsorptiva, so ist dieser Effekt in der Regel besonders ausgeprägt. Er verstärkt sich jedenfalls mit wachsender Dichte der Oberflächenbelegung. Nun werden aber mit zunehmender Abdeckung der Oberfläche auch die Wege für die Heranführung der abscheidbaren Kationen immer beschwerlicher. Werden Ionenwanderung, Diffusion und Konvektion mehr und mehr gehemmt, so kann es schließlich in unmittelbarer Nähe der Kathode zu einer weitgehenden Verarmung an Kationen kommen. Zur Blockierungspolarisation gesellt sich dann in immer steigendem Maße die Konzentrationspolarisation. Eine weitere

Folge ist vermehrte Abscheidung des nächstunedleren Elementes, in der Regel des Wasserstoffs, häufig von anderen Erscheinungen begleitet, wie Erhöhung des p_H-Wertes im Kathodenfilm, Hydrolyse, Bildung von kolloidem Metallhydroxyd, das ebenfalls adsorbiert wird, verstärkte Flüssigkeitsbewegung im Kathodenfilm durch aufsteigende Gasblasen usw.

Von seiner Theorie der Sparbeizwirkung ausgehend, macht nun Machu (2) den diffusions- und wanderungshemmenden Schichtwiderstand, auf der Enge der intermizellaren kapillaren Räume des Adsorptionsfilms beruhend, für die hohe Überspannung und die Kornverfeinerung des Niederschlagsgefüges allein verantwortlich. Bei geringen Inhibitorkonzentrationen läßt sich indes diese Auffassung mit manchen Erfahrungstatsachen kaum in Einklang bringen.

Es fragt sich also, ob der Sekundäreffekt der Verarmung an Kationen in unmittelbarer Nähe der Kathode in Gegenwart relativ geringer Mengen hochmolekularer oder kolloider Inhibitoren schon für gewöhnlich so entscheidend mitwirkt. Können doch z. B. bereits so winzige Mengen wie 0,002 g/Liter Gelatine eine beachtliche Wirkung auf die Überspannung und Abscheidungsform von Kupfer aus saurer Kupfersulfatlösung ausüben [Haring und Blum (3)].

Wie Read und Graham (22) nachgewiesen haben, tritt eine Verarmung an Kationen im Kathodenfilm zwar schon in Abwesenheit hochmolekularer Inhibitoren, z. B. bei der Kupferabscheidung aus Kupfersulfatlösung (53 g/Liter Cu + 44 g/Liter H_2SO_4) bei 2,1 A/dm² und 30° C auf. Die gemessene Konzentrationsverringerung belief sich auf etwa 3 Proz[1]). Wäre sie indes selbst um ein Mehrfaches größer, so entspräche sie in ihrer Wirkung als Konzentrationspolarisation doch noch immer erst einem relativ kleinen Anteil an der tatsächlich gemessenen Überspannung. Der weit größere Teil dürfte von Blockierungspolarisation stammen.

Es wird nun im folgenden versucht werden, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen die adsorptive Belegung der Kathodenoberfläche so dicht und so voluminös wird, daß nicht mehr eine Blockierung der Aktivstellen allein, sondern vielmehr die diffusionshemmende Wirkung der Kapillaren im Adsorptionsfilm im Sinne von Machu wesentliche Bedeutung für Überspannung und Abscheidungsform gewinnt.

[1]) Dieser Befund beweist zugleich, daß der sich in der Überspannung ausdrückende Mehraufwand an Energie trotz vorhandener Energiereserve nicht ausreicht, um die Verarmung an Kationen auszugleichen.

Porigkeit, Widerstand und Orientierung des Adsorptionsfilmes.

Bei seinen Untersuchungen über die Wirkung von Sparbeizzusätzen auf die Säurekorrosion des Eisens hat Machu (4) die sogenannte „freie Fläche" F_0—F, den nicht vom Inhibitor belegten Anteil der Metalloberfläche, zu ermitteln versucht. Er bestimmte zu diesem Zweck bei der anodischen Passivierung von Eisen in n H_2SO_4 in Gegenwart und in Abwesenheit des betreffenden Inhibitors die Passivierungszeit und die Anfangsstromstärke, woraus sich nach einer in der zitierten Arbeit wiedergegebenen Beziehung die freie Fläche berechnen läßt. In Tabelle I sind einige von Machu gemessene Werte für F_0—F bei verschiedenen Konzentrationen von Gelatine und Chinolin wiedergegeben.

Tabelle I. Freie Fläche bei einer Belegung mit Gelatine oder Chinolin.

Inhibitor	Konzentration g/Liter	Konzentration mol/Liter	F_0—F
—	—	—	1,0
Gelatine . . .	2,5	(0,0002)[2])	0,77
Gelatine . . .	6,3	(0,0006)[2])	0,63
Gelatine . . .	12,5	(0,001)[2])	0,48
Chinolin . . .	1,25	0,0097	0,607
Chinolin . . .	12,5	0,097	0,692
Chinolin . . .	75,0	0,582	0,763

Bei der Untersuchung solcher reversiblen Adsorptionsfilme muß man allerdings einige Zweifel in die Sicherheit der Bestimmung der freien Fläche setzen. Sicherlich ergeben sich hier sichtlich ungenauere Werte für F_0—F als bei einer irreversiblen Deckschicht, z. B. etwa bei einer Oxyd- oder Phosphathaut. Die Zunahme von F_0—F bei steigender Chinolinkonzentration mag wohl von dieser Unsicherheit herrühren.

Machu setzt die freie Fläche einer Eisenoberfläche in reiner Schwefelsäure gleich 1, gleichbedeutend also mit völliger Freiheit von adsorbierten Stoffen, eine Vereinfachung, die bei der relativ geringen Empfindlichkeit der Methode allerdings angebracht sein mag. Läßt man zwar die Werte für F_0—F in Gegenwart der organischen Inhibitoren nur als qualitativ gelten, so wird doch immerhin deutlich, wie gering die Dichte einer Belegung der Eisenoberfläche mit diesen Stoffen noch bei Inhibitorkonzentrationen ist, die zum Teil erheblich über den bereits kathodisch wirksamen liegen. Man geht wohl

[2]) Schätzt man das unbekannte Molekulargewicht von Gelatine auf rund 10000, so ergeben sich die eingeklammerten Zahlenwerte, die eine unvergleichlich stärkere Adsorbierbarkeit der Gelatine gegenüber dem Chinolin erweisen.

nicht fehl in der Annahme, daß die Verhältnisse bezüglich Belegungsdichte auch bei anderen Metallen als Eisen grundsätzlich ähnlich liegen werden, wenngleich gewisse Abweichungen in der Adsorbierbarkeit je nach Affinität zwischen dem betreffenden Metall und dem Adsorptiv bestehen mögen. Daß andererseits z. B. auch Veränderungen in der Azidität des Elektrolyten die Adsorbierbarkeit an Eisen praktisch kaum beeinflussen, hat Machu durch Bestimmung der Adsorptionsisotherme für Gelatine bei verschiedenen Aziditäten nachgewiesen.

Im Einklang mit der Bestimmung der freien Fläche scheint eine adsorptive Belegung der Metalloberfläche mit kleinen Mengen Kolloid den Ohmschen Widerstand praktisch noch nicht zu verändern, wie Messungen von Machu (4) an Gelatinefilmen in n H_2SO_4 (z. B. Gelatinegehalt 0,1 bis 0,2 g/Liter) an einer aktiven[3]) Eisenoberfläche gezeigt haben.

Daß selbst die hochmolekularen kolloiden Inhibitoren bei kathodisch wirksamen Konzentrationen den Ohmschen Widerstand im allgemeinen nicht oder nur unwesentlich erhöhen, geht auch aus der bemerkenswerten Unempfindlichkeit des Ruhepotentials von Metallkathoden gegenüber solchen Stoffen im Elektrolyten hervor. Nach W. J. Müller (23) sollten relativ engporige Deckschichten mit einer geringen freien Fläche das Ruhepotential merklich veredeln. Das sonst nach der Nernstschen Formel bestimmbare Potential ist hier noch durch ein Zusatzglied $i_L \cdot w_p$ gekennzeichnet, wobei i_L der Lokalstrom und w_p der Widerstand in den Poren der Schicht bedeuten sollen.

Tabelle II gibt die Ergebnisse von Ruhepotentialmessungen verschiedener Autoren in kolloidfreien und kolloidhaltigen Elektrolyten wieder.

Tabelle II. Einfluß von Kolloid auf das Ruhepotential.

Autoren	Kathode	Elektrolyt	Temp. °C	Kolloid	Menge g/Ltr.	*Eh* ohne Kolloid	*Eh* mit Kolloid
Haring u. Blum[4]) (3)	Kupfer	1,5 n $CuSO_4$ + 1,5 n H_2SO_4	Zimmertemp.	Gelatine	0,2	0,313	0,311
Haring u. Blum[4]) (3)	Kupfer	1,5 n $CuSO_4$ + 1,5 n H_2SO_4	Zimmertemp.	Dextrin	10	0,313	0,313
Frölich, Clark und Aborn (24)	Blei	n Pb-Azetat + 0,5 n Essigsäure	24 bis 25	Gelatine	0,5	—0,1968	—0,1960
Frölich, Clark und Aborn (24)	Blei	n $Pb(ClO_4)_2$ + 0,5 n $HClO_4$	24 bis 25	Gelatine	0,5	—0,1638	—0,1640
Frölich, Clark und Aborn (24)	Blei	n $Pb(BF_4)_2$ + 0,5 n HBF_4	24 bis 25	Gelatine	0,5	—0,1578	—0,1575
Frölich, Clark und Aborn (24)	Blei	n $PbSiF_6$ + 0,5 n H_2SiF_6	24 bis 25	Gelatine	0,5	—0,1588	—0,1588
Frölich (25)	Zink	1,5 n $ZnSO_4$ p_{H_1}	24 bis 25	Gelatine	1,0	—0,785	—0,785
Frölich (25)	Zink	1,5 n $HnSO_4$ p_{H_2}	24 bis 25	Gelatine	1,0	—0,789	—0,787

Offenbar macht sich also, wie aus den Beispielen hervorgeht, ein Ohmscher Widerstand bei den untersuchten (während der Elektrolyse schon recht wirksamen) Inhibitorkonzentrationen noch nicht bemerkbar. Die von Bruchteilen eines Millivolts bis etwa 2 mV betragenden Unterschiede dürften innerhalb der Fehlergrenze liegen. Aus diesen Ergebnissen tritt also der bedeutende Unterschied solcher reversiblen Adsorptionsfilme von irreversiblen hervor, die bei ihrer weit dichteren Belegung das Ruhepotential um Beträge von zehntel Volt bis zu mehreren Volt veredeln können.

Zwar kann man nun aus dem Fehlen einer Potentialveredlung des Ruhepotentials auf einen noch recht lückenhaften, den Widerstand nicht erhöhenden und die Diffusion kaum erschweren-

[3]) Machu (4) hat seine Widerstandsmessungen sonst an künstlich passivierten Eisenoberflächen ausgeführt und hierbei beträchtliche Widerstandserhöhungen durch organische, namentlich kolloide Inhibitoren beobachtet. Hier handelt es sich offenbar um ein Zusammenwirken der an sich schon engporigen passivierenden Ferrosulfatdeckschicht mit dem organischen Inhibitor.

[4]) Auch Sieverts und Wippelmann (6) fanden, daß das Ruhepotential von Kupfer in 2 n $CuSO_4$ + 0,14 n H_2SO_4 durch Zusatz von 1 g/Liter Gelatine oder 5 g/Liter Gummiarabikum praktisch kaum verändert wird.

den Adsorptionsfilm auf der Metalloberfläche im nicht polarisierten Zustande schließen. Bei einer Übertragung dieses Schlusses auf die Kinetik der kathodischen Metallabscheidung muß man jedoch vorsichtig sein. Sie ist nur zulässig, wenn sich der Adsorptionsfilm bei der Elektrolyse nicht wesentlich ändert, vor allem nicht beträchtlich an Dichte der Belegung zunimmt. Letzteres kann indes geschehen, wenn sich während der Elektrolyse neue wirksame Inhibitoren zu bilden vermögen, also vor allem, wenn durch Hydrolyse im Kathodenfilm kolloides Hydroxyd entstehen kann (vgl. später S. 16ff.). Deshalb sind in Tabelle II angesäuerte Elektrolyte als Beispiele gewählt, in denen solche Nebenreaktionen weitgehend unterdrückt werden.

In neutralen oder schwach sauren Schwermetallsalzlösungen sind die Voraussetzungen für eine Hydrolyse, also für die Bildung merklicher Mengen kolloiden Metallhydroxyds oder -oxyds, oftmals auch bereits ohne Elektrolyse gegeben. Unter diesen Umständen wirken also zugesetztes organisches Kolloid und hydrolytisch gebildetes anorganisches Kolloid gemeinsam, und es kommt offenbar zu einem Verstärkungseffekt [H. Fischer (37)]. Außerdem dürfte die Beständigkeit von Schwermetall-Gelatinekomplexen in nahezu neutraler Lösung größer sein als in mineralsaurer. Auch dieser Umstand wird also wohl die Belegungsdichte und außerdem die Festigkeit einer Bindung von Kolloid an die Oberflächenatome erhöhen. Eine dichtere Belegung der Oberflächen müßte sich also in einer geringen Veredlung des Ruhepotentials zeigen. Für diese Auffassung scheinen die in Tabelle III angeführten Meßergebnisse Isgarischews (7) aus gelatinehaltigen und gelatinefreien Elektrolyten in der Tat zu sprechen.

Tabelle III. Einfluß von Kolloid auf das Ruhepotential.

Kathode	Elektrolyt	Temperatur °C	Kolloid g/Liter	*Eh* ohne Kolloid	*Eh* mit Kolloid
Kupfer	2 n $CuSO_4$	25	0,1	0,0143	0,0163
Kupfer	2 n $CuSO_4$	25	1,0	0,0143	0,0189
Kupfer	2 n $CuSO_4$	25	2,0	0,0143	0,0193
Kupfer	2 n $CuSO_4$	25	3,0	0,0143	0,0207
Kupfer	2 n $CuSO_4$	25	5,0	0,0143	0,0179
Kupfer	2 n $CuSO_4$	25	10,0	0,0143	0,0164
Zink	2 n $ZnSO_4$ + 1 Proz. $B(OH)_3$ + 10 Proz. Glyzerin	25	0,1	—0,7803	—0,7817
Zink	2 n $ZnSO_4$ + 1 Proz. $B(OH)_3$ + 10 Proz. Glyzerin	25	0,25	—0,7803	—0,7822
Zink	2 n $ZnSO_4$ + 1 Proz. $B(OH)_3$ + 10 Proz. Glyzerin	25	1,0	—0,7803	—0,7758

Hier ist also mit wachsendem Gelatinezusatz eine merkliche Potentialveredlung wahrzunehmen. Indes geht dieser Effekt nach Überschreitung einer gewissen Gelatinekonzentration wieder zurück. Augenscheinlich wirkt sich hier die mit wachsendem Gelatinegehalt zunehmende Bildung von Cu-Gelatinekomplexen in einer Verarmung der Cu^{++}-Ionen aus.

In solchen Elektrolyten, in denen vermehrter Gelatinegehalt bereits im stromlosen Zustand eine ausgeprägte Wirkung auf das Ruhepotential ausübt, werden sich während der Elektrolyse mit dem Forschritt der Hydrolyse besonders auffällige Potentialänderungen zeigen. Wir kommen auf diesen Punkt noch an anderer Stelle zurück (vgl. S. 59).

Immerhin können auch besonders stark wirkende kristalloide Inhibitoren gelegentlich eine merkliche Veredlung des Ruhepotentials ergeben. So fanden Jenckel und Bräucker (34) in einer n-$CuSO_4$-Lösung bei Zusatz von 2,9 Millimol/Liter-β-Naphthochinolin eine Veredlung des Ruhepotentials um 28 mV. Die gleiche Lösung, stark mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert, ergab eine Veredlung von etwa 6 mV. Offenbar spielt hier neben der Hydrolyse eine Verstärkung der Belegung und adsorptiven Bindung durch Komplexbildung[5]) eine wesentliche Rolle. Bei Ansäuerung dürfte die Komplexbildung zurückgehen. β-Naphthochinolin ist nun ebenso wie die entsprechende α-Verbindung nach Sieverts und Lueg (35) ein überaus starker Inhibitor, in seiner Wirkung vergleichbar mit den Alkaloiden [vgl. H. Fischer (38)]. Schwächer wirkende Inhibitoren der gleichen Gruppe, z. B. die Alkylammoniumionen der Methyl- oder Äthylreihe, verändern auch in größeren Konzentrationen (50 bis 100 Millimol/Li-

[5]) Jenckel und Bräucker (34) halten Komplexbildung für unwahrscheinlich, weil sie ihrer Meinung nach das Abscheidungspotential gerade unedler machen müsse. Indes dürfte eine solche Potentialverschiebung bei der winzigen Zusatzmenge kaum meßbar sein.

ter) das Ruhepotential nicht [H. Fischer und Goesch (36)].

Bei der noch relativ geringen Dichte der Oberflächenbelegung mit Inhibitoren, wie sie bei den Beispielen der Tabelle II angenommen werden muß, ist übrigens eine Orientierung der adsorbierten Molekeln nach Art eines Nadelkissens, wie sie Machu vermutet, noch wenig wahrscheinlich. Eine solche Anordnung dürfte in der Regel erst der dichtesten Besetzung der Oberfläche vorbehalten sein.

Gegen die Ausbildung einer Nadelkissenstruktur spricht überdies auch die Gültigkeit der Traubeschen Regel in homologen Reihen. Die Nadelkissenstruktur setzt voraus, daß die — möglichst stäbchen- oder kettenförmig gedachten — Molekeln sich bei der Adsorption senkrecht zur Unterlage orientieren, von einer bestimmten polaren Atomgruppe wie mit einem Saugnapf festgehalten. Wird die Kette in der Molekel in homologen Reihen der betreffenden Stoffart durch eines oder mehrere Glieder verlängert, so dürfte dieser Umstand das Adsorptionsgleichgewicht bei Vorliegen einer Nadelkissenstruktur wenig oder gar nicht beeinflussen. Ordnen sich aber die Molekeln flach auf der Oberfläche des Adsorbens an, so verschiebt sich mit Vergrößerung der Molekel erfahrungsgemäß das Adsorptionsgleichgewicht zu stärkerer Adsorption. Der Hinzutritt jeder weiteren Atomgruppe ergibt einen neuen Ansatzpunkt für die Adsorption. Viele organische Adsorptiva, z. B. Fettsäuren, Amine, Aminosäuren usw., gehorchen nun in homologen Reihen bei geringer Konzentration der Traubeschen Regel. Sie folgen ihr aber nicht in konzentrierten Lösungen. Also erst unter diesen Bedingungen, selten erfüllt bei der Elektrolyse, ist Nadelkissenstruktur zu erwarten.

Bei Fehlen einer solchen Nadelkissenstruktur entfällt auch die an sich bestechende Annahme eines Zusammenhanges zwischen Faser- oder Säulentexturen des Metallniederschlags und einer röhrenförmigen Aufteilung des Adsorptionsfilms. Jedenfalls werden Fasertexturen bei vielen Metallniederschlägen, z. B. namentlich bei den Metallen der Eisengruppe, bereits unter Verhältnissen beobachtet, wo die Abdeckung der Oberfläche mit Inhibitoren noch ziemlich lückenhaft sein dürfte[6]). Daß die Kristallite elektrolytischer Metallniederschläge in Richtung der Stromlinien, also senkrecht zur Kathodenfläche, bevorzugt wachsen können, ist ohnehin einleuchtend, und das Auftreten einer Fasertextur läßt sich bei stark vermehrter Keimzahl zwanglos auch ohne Mitwirkung von Deckschichtkapillaren erklären. Zeigen nun z. B. zwar Kupfer, Silber, Zink, aus angesäuerten[7]) Elektrolyten abgeschieden, in Gegenwart kleiner Mengen Gelatine feines Korn und eine Fasertextur, so bleibt jedoch andererseits die Abscheidungsform von Blei und Zinn bei entsprechenden Abscheidungsbedingungen von der Anwesenheit selbst größerer Gelatinemengen noch ganz unberührt. Nähme man nun beispielsweise für den Gelatinefilm auf Kupfer schon bei dem kleinen Gelatinegehalt von 0,1 g/Liter eine Nadelkissenanordnung an, so bestünde wohl keine Veranlassung, sich die Filmstruktur auf Zinn, noch dazu bei einem weit größeren Gelatinegehalt von z. B. 1 g/Liter, anders vorzustellen.

Zwar könnte man meinen, das feine Korn und die Fasertextur seien auch bei Blei und Zinn anfänglich vorgebildet, sie verwischten sich bloß sogleich wieder bei der besonderen Neigung dieser beiden Metalle zur Selbstdiffusion bei der Abscheidungstemperatur. Dies wäre indes ziemlich unwahrscheinlich, bleibt doch der Kolloidfilm auf der wachsenden Metalloberfläche, und zwar unter ständiger Erneuerung, fortwährend bestehen. Der Zwang zur Anordnung der Metallatome in bestimmten Oberflächenabschnitten, umgrenzt von den Kapillarwänden des Kolloidfilmes, sollte also ständig weiter wirken[8]). So sollte auch die Struktur des sich abscheidenden Bleis oder Zinns unausweichlich einer etwaigen Nadelkissenstruktur des Adsorptionsfilmes folgen müssen. Bei der starken räumlichen Einengung des Ortes einer möglichen Metallabscheidung verlangte die Nadelkissenstruktur somit von jedem Metall eine faserförmige Abscheidung, kaum abhängig von der Beweglichkeit der betreffenden Atomart.

Daß die Abscheidungsform des Bleis und Zinns sich bei relativ kleinen Inhibitorkonzentrationen nicht durch einen Kolloidfilm verändern läßt, wobei übrigens auch die Überspannung nur wenig erhöht wird, bedeutet also, wiederum im Einklang mit den bereits genannten Tatsachen, daß bei den betreffenden Kolloidgehalten noch keine Nadelkissenstruktur vorhanden ist.

Bei dieser Belegungsdichte sprechen alle Umstände für eine Blockierung der Aktivstellen. Kupfer, Silber oder Zink bilden dabei, die Grund-

[6]) Im übrigen ist die kornverfeinernde Wirkung der Inhibitoren keineswegs immer zugleich mit der Ausbildung einer Fasertextur verbunden; manche feinkörnigen Niederschläge, in Gegenwart von Kolloiden abgeschieden, zeigen gelegentlich regellose Kristallorientierung.

[7]) Zur Vermeidung von Hydrolyse, vergleiche auch S. 53.

[8]) Erst bei länger währender Elektrolyse dürfte die Wirkung infolge Verarmung der Lösung an Kolloid, das fortlaufend im Metallniederschlag okkludiert wird, nachlassen.

lage für eine Fasertextur liefernd, zahlreiche neue Keime. Indes vermögen Blei und Zinn kraft ihrer größeren Atombeweglichkeit dem — im Vergleich zur Nadelkissenanordnung geringeren — Zwang der Blockierung durch Neubildung von Aktivstellen auszuweichen, und es kommt hier nicht zu einer bevorzugten Orientierung der Kristalle.

Erst bei relativ hohen Kolloidgehalten macht sich nun auch bei Blei und Zinn in angesäuerten Lösungen ein entsprechender Einfluß auf die Form der Abscheidung bemerkbar. Ergeben z. B. nach Kern (27) 0,2 g/Liter Gelatine bei der Bleiabscheidung aus 0,1 n $Pb(NO_3)_2$ + 0,12 n HNO_3 bei 3,3 A/dm² und 20° C praktisch noch keine Veränderung der Abscheidungsform, so verfeinern 4 g/Liter das Kristallkorn etwas.

Recht interessant ist das Zusammenwirken von Kolloid mit bestimmten kristalloiden Inhibitoren. 2 g/Liter Gelatine sind z. B. auf die Form der Zinnabscheidung noch ohne Wirkung; indes macht sich eine solche deutlich bemerkbar, wenn Gelatine nach Hothersall und Bradshaw (28) mit Phenolabkömmlingen gepaart wird. Tabelle IV gibt Aufschluß über die Bedeckungsgeschwindigkeit des Zinns bei der Abscheidung aus einer sauren Zinn (II)-sulfatlösung (30 g/Liter als $SnSO_4$ + 100 g/Liter H_2SO_4) bei 20° C auf Kupferkathoden. Als Maßstab für die Bedekkungsgeschwindigkeit wird von Hothersall und Bradshaw diejenige Stromdichte (D) angesehen, die zur vollständigen Bedeckung der Kathode mit einem 1,25 μ dicken (durch Wägung bestimmt) Niederschlag ausreicht. Es wurden bei jedem Versuch 2 g/Liter Gelatine angewandt und die in der Tabelle genannten Inhibitoren außerdem noch hinzugesetzt.

Tabelle IV. Zusammenwirken von Gelatine mit Phenolabkömmlingen.

Zusatz	g/Liter	Stromdichte D A/dm²
o-Kresolsulfosäure (roh)	10	2,2
Kresylsulfosäure (roh)	10	1,1
Resorcin	20	0,22
β-Naphtol	1	0,055

Während Gelatine und die genannten Stoffe einzeln den dendritischen Zinn-Niederschlag praktisch weder einebnen noch feinkörniger machen, bewirkt es die Kombination mit Gelatine, wobei die starke Wirkung des β-Naphthols besonders bemerkenswert ist.

Offenbar handelt es sich bei dieser bemerkenswerten Erscheinung um einen Verstärkungseffekt [vgl. H. Fischer (37)]. Ob nun dabei Adsorptionsbegünstigung des Kolloids durch den zweiten Zusatz hervorgerufen wird und sich die Belegungsdichte bereits soweit erhöht, daß Diffusionserschwerung und Widerstandserhöhung eintritt, bleiben vorläufig noch offene Fragen. Wahrscheinlicher dürfte eine verstärkte Blockierung von Aktivstellen sein.

Gegen eine nahezu gleichförmige und nadelkissenartige Bedeckung der Kathodenoberfläche mit dem Adsorptionsfilm spricht schließlich auch der überraschend große Einfluß der Zahl (und Wertigkeit) von Aktivstellen auf die Inhibitorwirkung [H. Fischer (39)]. Wenn Le Blanc (5) bei der Kupferabscheidung in Gegenwart ein und derselben Gelatinemenge (0,6 g/Liter) aus n $CuSO_4$-Lösung (+ n H_2SO_4) bei 0,46 A/dm² auf ein und demselben Walzkupfer einmal bei niedriger Aktivstellenzahl der Oberfläche eine Überspannung von 45 mV, bei hoher Aktivstellenzahl jedoch eine solche von nur wenigen mV findet, so kann man dieses unterschiedliche Verhalten schwerlich etwa mit Hilfe einer Konzentrationspolarisation, verursacht durch Diffusions- und Wanderungshemmungen in den Kapillaren des Adsorptionsfilms oder mit einer Erhöhung des Ohmschen Widerstandes des Filmes erklären. Man muß also vielmehr eine bevorzugte Belegung der Aktivstellen mit den Inhibitormolekeln annehmen, wenngleich bei hohen Inhibitorkonzentrationen auch weniger aktive Flächenbezirke in zunehmendem Maße besetzt werden mögen.

Wäre im übrigen der mechanische und elektrische Widerstand einer Sperrschicht für die Hemmwirkungen bei der kathodischen Metallabscheidung allein verantwortlich, so sollten die Riesenmolekeln der Kolloide wegen ihrer Sperrigkeit stets die stärksten Wirkungen hervorrufen. Nicht immer sind nun aber Kolloide bessere Inhibitoren als Kristalloide. Nach Mathers, Means und Richard (29) wirken z. B. Phenole, wie Resorcin oder α- bzw. β-Naphthol, Alkaloide, wie Morphin oder aromatische Säuren, wie Benzoesäure oder Salizylsäure, auf die Abscheidungsform des Antimons aus saurer Fluoridlösung (5 Proz. SbF_3 + 3 Proz. HF) bei 0,8 A/dm² und Zimmertemperatur deutlich stärker als Gelatine, Pepton oder Gummiarabikum.

Ein wesentlicher Faktor ist in jedem Fall die Affinität des Inhibitors zu den Oberflächenatomen des Kathodenmetalls [vgl. H. Fischer (40)]. Sie macht sich nicht allein in der Zahl der adsorbierten Molekeln, also der Belegungsdichte, sondern auch in der Bindungsfestigkeit der Molekeln bemerkbar. Offenbar werden die erwähnten organischen Kristalloide infolge größerer Affinität zum Antimon fester an die Oberfläche gebunden als die genannten Kolloide. So vermögen sie trotz der Kleinheit ihrer Molekeln und trotz vermutlich geringerer Belegungsdichte

im Vergleich zu den Kolloiden stärkere Wirkungen in der Blockierung der Aktivstellen auszulösen als diese.

Einfluß auf Polarisation und Stromausbeute.

Von einer gewissen Dichte der Belegung der Kathodenoberfläche mit stark adsorbierbaren Inhibitoren, z. B. Kolloiden, an könnte nun also Polarisation und Abscheidungsform, wie erwähnt, im wesentlichen von der Enge der Filmkapillaren und der dabei auftretenden Verarmung an Kationen bestimmt sein. Betrachten wir daraufhin einmal die Erfahrungstatsachen. Starke Verarmung an Kationen in Kathodennähe sollte sich durch erhöhte Polarisation und verringerte Stromausbeute zu erkennen geben. Vermehrte Wasserstoffentwicklung an der Kathode ist schließlich ein Zeichen für besonders weit fortgeschrittene Verringerung des Gehaltes an den Metallkationen. Demnach ließe sich wohl aus der Bestimmung dieser Daten zugleich qualitativ Aufschluß über die Dichte einer Belegung der Oberfläche mit Kolloiden gewinnen.

Wie steht es nun mit der Eindeutigkeit solcher Ergebnisse? Die Polarisation bei der kathodischen Metallabscheidung setzt sich aus Konzentrationspolarisation und sogenannter „chemischer" Polarisation zusammen, welch letztere in den Lösungen einfacher Salze zu einem nicht unbeträchtlichen Anteil auf der Blockierung der aktiven Zentren der Kathodenoberfläche durch Inhibitoren beruhen dürfte [vgl. H. Fischer (39)][9]). Soll die Heranziehung der Polarisation für unsere Erörterung Wert haben, so muß man beide Arten von Polarisation sicher unterscheiden können. In der Regel bereitet dies jedoch Schwierigkeiten. Mit einer Erhöhung der Inhibitorkonzentration steigt die Polarisation erfahrungsgemäß an. Dies kann ebenso auf wachsender Blockierung der Kathodenoberfläche wie auf zunehmender Kationenverarmung infolge Verengung der Poren beruhen; manchmal sind wohl beide Ursachen anzunehmen. Je höher die Stromdichte, um so fühlbarer sollte der Rückgang der Kationenkonzentration in etwaigen Poren des Adsorptionsfilmes werden; indes kann freilich auch die Blockierung der Oberfläche durch vermehrten Herantransport positiver Inhibitoren, seien es Kationen oder Kolloidteilchen, an Ausdehnung zunehmen.

Temperaturerhöhung fördert die Heranführung von Kationen, aber auch von schwerfällig wandernden Kolloidteilchen. Andererseits verringert sie gewöhnlich die Adsorption der Inhibitoren. Alle diese Umstände verändern die Polarisation in verschiedenem Sinne und Ausmaße. Die einzelnen Faktoren in ihrer Wirkung auf die Polarisation zu trennen, erscheint unmöglich. Für den vermehrten Antransport von Kationen und Kolloiden gilt Ähnliches von erhöhter Badbewegung durch Rührung. Unterbleibt in diesem Falle zwar der Adsorptionsrückgang, so macht sich bei Zimmertemperatur eine Herabsetzung der Kolloidkonzentration durch Mitabscheidung mit dem Metallniederschlag deutlicher bemerkbar. So ist es nicht weiter verwunderlich, daß Temperaturerhöhung oder vermehrte Badbewegung zwar oftmals die Polarisation erniedrigen, gelegentlich aber auch erhöhen.

Eine maßgebende Mitwirkung der Kationenverarmung an der Polarisation sollte zu Beginn der Elektrolyse durch einen Polarisationsanstieg mit der Zeit sichtbar werden. Dabei müßte die Polarisation mit wachsender Kolloidkonzentration und mit steigender Stromdichte rascher und zugleich höher ansteigen. Versuchs-

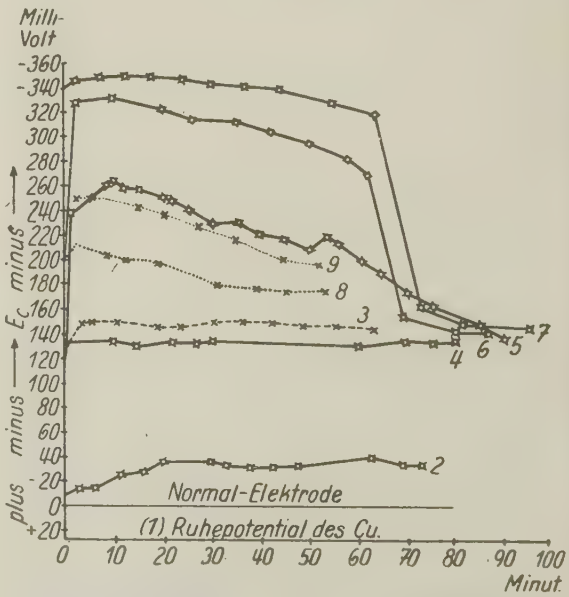


Fig. 1. Spannungszeitkurven bei der Kupferabscheidung in Gegenwart von Kolloid-Zusätzen.

[9]) Nach unseren Ausführungen auf S. 52 nimmt der Ohmsche Widerstand des Adsorptionsfilms offenbar erst bei sehr dichter Belegung der Oberfläche mit hochmolekularen Inhibitoren deutlich zu. Ein wesentlicher Beitrag des Schichtwiderstandes zur Spannungserhöhung ist also wohl erst unter diesen besonderen Umständen zu erwarten.

Bei relativ hoher Inhibitorkonzentration kann aber auch Komplexbildung zur Überspannung beitragen, je mehr nämlich die kathodische Abscheidung von komplexen Kationen getragen wird. Bekanntlich vermag auch Gelatine komplexe Schwermetallkationen zu bilden. Werden vorwiegend diese und nicht die einfachen Kationen an der Kathode abgeschieden, so muß auch Energie zur Aufspaltung dieser Komplexe aufgewendet werden, was sich ebenfalls in der Überspannung ausdrücken dürfte.

ergebnisse aus einer Arbeit von Sieverts und Wippelmann (6) entsprechen scheinbar diesen Erwartungen. Fig. 1 gibt Polarisations-Zeitkurven aus dieser Arbeit wieder. Es handelt sich um die Kupferabscheidung aus 2 n Kupfersulfatlösung mit 0,14 n Schwefelsäure und wechselnden Kolloidgehalten. Bei einer Stromdichte von 4 A/dm² ergeben 0,01 g/Liter Gelatine (Kurve 5) nach etwa 10 Minuten ein Maximum der Polarisation (etwa 130 mV, im Vergleich zur kolloidfreien Lösung, Kurve 4). Bei 0,1 g/Liter Gelatine werden etwa 200 mV bereits in rund 2 Minuten erreicht (wobei die Überspannung gegenüber kolloidfreier Lösung schon zu Beginn der Elektrolyse etwa 70 mV beträgt), und bei 1 g/Liter Gelatine fehlt ein Anstieg überhaupt. Man erhält hier sogleich eine sich kaum noch verändernde Mehrspannung von rund 210 mV.

Auch der Gang mit der Stromdichte entspräche unseren Überlegungen. Bei 1 A/dm² erhält man mit 0,1 g/Liter Gelatine in etwa 3 bis 4 Minuten nur einen Anstieg von rund 20 mV (Kurve 3) gegenüber etwa 200 mV in rund 2 Minuten bei 4 A/dm² (Kurve 6).

Trotz der guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sind aber die Ergebnisse nicht beweiskräftig. Gelatineteilchen sind in saurer Lösung positiv geladen und wandern zur Kathode. Der bereits im stromlosen Zustand auf der Kathodenoberfläche vorhandene Adsorptionsfilm wird während der Elektrolyse durch Zuwanderung von Kolloid verstärkt, wahrscheinlich bis zu einem stationären Zustand, in dem Zugang von Kolloid und Abgang desselben (durch fortlaufende Mitabscheidung im Metallniederschlag) geregelt werden. Je höher die Kolloidkonzentration im Elektrolyten oder je höher die Stromdichte, um so rascher sollte dieser Zustand erreicht werden und um so dichter sollte der Adsorptionsfilm dabei werden. Der beobachtete Zeiteffekt kann also ebenso von einer Kationenverarmung wie von einer Kolloidanreicherung herrühren.

Wählte man die Polarisation als alleiniges Kriterium, so wäre der eindeutige Beweis nur bei Verwendung negativ geladener Kolloide zu erbringen, die also nicht zur Kathode wandern können. Nun haben Sieverts und Wippelmann (6) auch die Wirkung von Gummiarabikum, einem negativen Kolloid, untersucht. Wie man aus Kurve 8[10]) entnehmen kann, ergibt 1 g/Liter Gummiarabikum bei 4 A/dm² sogleich von Anfang an eine Überspannung (gegenüber der kolloidfreien Lösung) von etwa 70 mV, die in etwa 3 bis 4 Minuten nur noch um 10 mV ansteigt.

[10]) Kurve 9 läßt sich wegen des fehlenden Anfangswertes nicht auswerten.

Erfahrungsgemäß wird nun Gummiarabikum weit schwächer als Gelatine adsorbiert [vgl. H. Fischer (41)]. Schon aus diesem Grunde sollte eine Verarmung an Kationen bei der geringeren Belegungsdichte wesentlich geringere Ausmaße annehmen. So ist also auch das Verhalten dieses negativen Kolloides nicht beweiskräftig genug.

Auch ein Rückgang der Stromausbeute in Gegenwart stark wirkender Inhibitoren kann nicht immer als eindeutiges Kennzeichen der Verarmung an Kationen in den Filmkapillaren angesehen werden. So ist zu prüfen, ob nicht Komplexbildung zwischen Schwermetallkationen und Inhibitoren für die Stromausbeuteverminderung verantwortlich gemacht werden kann.

Ändert andererseits ein Zusatz von Inhibitoren die Stromausbeute nicht, so wird freilich eine maßgebende Mitwirkung des Verarmungseffektes unwahrscheinlich. Beispielsweise setzen 1 g/Liter Gelatine oder 5 g/Liter Gummiarabikum die Stromausbeute bei der Kupferabscheidung aus 2 n Kupfersulfatlösung (+ 6,9 g/Liter H_2SO_4) nach Sieverts und Wippelmann (6) praktisch nicht herab. Wollte man etwa die hohe Polarisation von rund 210 mV (vgl. S. 57) als reine Konzentrationspolarisation ansehen, so müßte die Cu^{++}-Ionenkonzentration in den Kapillaren des Adsorptionsfilms gemäß der Nernstschen Beziehung um mindestens sieben Zehnerpotenzen kleiner sein als in der Hauptmenge des Elektrolyten. Die kathodische Stromausbeute würde sich aber schon bei einem viel kleineren Konzentrationsrückgang verringern. So kann also wohl die beobachtete Polarisation nur zu einem geringen Anteil auf Kationenverarmung zurückgeführt werden.

Vergleicht man die Lage der Kurven 5, 6 und 7 in Fig. 1, so findet man eine besonders starke Wirkung auf die Überspannung bei den kleinen Gelatinegehalten von 0,01 und 0,1 g/Liter. Eine Erhöhung des Gelatinegehaltes auf 1 g/Liter bringt nur noch eine relativ geringe Steigerung der Überspannung. Dieser Befund stimmt mit Beobachtungen von Fink und Philippi (15), Rouse und Aubel (16), Aubel und Mahool (17) und anderen überein, die bei der Kupferabscheidung unter ähnlichen Bedingungen nach anfänglichem Anstieg der Überspannung mit der Gelatinekonzentration eine praktische Konstanz derselben bei weiterer Erhöhung des Kolloidgehaltes im Rahmen der Versuche[11]) feststellten.

Da die hohe Polarisation nach unseren Überlegungen hier bei weitem nicht allein von einer

[11]) Daß bei hohen Kolloidgehalten wieder Änderungen zu erwarten sind, ist wohl gewiß, denn schon die starke Viskositätserhöhung des Elektrolyten müßte sich dann auswirken.

Verarmung an Kationen in den Filmkapillaren herrühren kann, wird sie offenbar ganz überwiegend von der Blockierung der aktiven Zentren der Kathodenoberfläche durch Inhibitormolekeln bestimmt. Bei dem geringen Unterschied in der Überspannung, hervorgerufen von 0,1 und 1,0 g/Liter Gelatine, sollte sich also auch die Dichte der Oberflächenbelegung mit Kolloid in beiden Fällen nur wenig unterscheiden. Demnach scheint die Oberfläche unter den Versuchsbedingungen bei 0,1 g/Liter Gelatine im wesentlichen abgesättigt zu sein. Nun kann es sich aber in diesem Falle keineswegs um eine vollständige Bedeckung der Oberfläche handeln, denn der Adsorptionsfilm ist ja laut Ergebnis der Stromausbeutemessung noch so lückenhaft, daß keine sehr beträchtlichen Verarmungseffekte auftreten können. Bei diesem bemerkenswerten Ergebnis liegt die Vermutung nahe, daß zur Absättigung der Oberfläche lediglich eine Blockierung aller Aktivstellen erforderlich ist. Selbst bei vermehrter Kolloidkonzentration scheinen also wenig aktive Bezirke der Oberfläche nicht von Kolloid besetzt zu werden. Dies stände auch im Einklang mit elektronenoptischen Untersuchungen von Thiessen (31) über die Verteilung adsorbierter Kolloide auf aktiven Oberflächen.

Überdies mag dabei vielleicht die positive Ladung der Gelatine in der sauren Lösung von Belang sein. Es würde dies im Einklang mit der von H. Fischer (42) geäußerten Vermutung stehen, daß positive Inhibitoren bei dem positiven Charakter der Oberflächenatome einer Metalloberfläche nur an den Aktivstellen, negative hingegen außerdem auch an den wenig aktiven Flächen adsorbiert werden.

Ist der Einfluß der Oberflächenbelegung mit Kolloid auf die Überspannung selbst bei großer freier Fläche schon recht bedeutend, so macht er sich zugleich auch in einer starken Veränderung des Niederschlagsgefüges bemerkbar. Schon 0,02 g/Liter Gelatine oder 1 g/Liter Gummiarabikum, also noch unter der erwähnten „Sättigungskonzentration" liegende Kolloidgehalte, wirken unter den Bedingungen von Sieverts und Wippelmann stark kornverfeinernd. Weder Kornverfeinerung noch hohe Überspannung können somit bei relativ niedrigen Kolloidgehalten das Ergebnis einer Verengung der intermizellaren Filmkapillaren sein, sondern beruhen offenbar hauptsächlich auf einer Blockierung von Wachstumsstellen der Oberfläche.

Augenscheinlich gelingt es aber bei Veränderung der Abscheidungsbedingungen einen auch durch Stromausbeuterückgang nachweisbaren Verarmungseffekt hervorzurufen. Eine Bedingung ist beträchtliche Erhöhung der Kolloidkonzentration über das gewöhnliche Maß hinaus. Hierfür können Zahlenwerte aus einer Arbeit von Joshi und Padmanabhan (18) als Beispiel dienen. Bei der Abscheidung von Silber aus 0,05 n Silbernitratlösung wurden bei 26° C, 0,1 A/dm² und 30 Minuten Elektrolysedauer in Gegenwart wechselnder Gelatinemengen die Stromausbeuten gemessen (vgl. Tabelle V).

Tabelle V. Kolloidgehalt und Stromausbeute.

Gelatinegehalt g/Liter	Stromausbeute Proz.
0	99,5
10	95,9
20	89,5
30	86,7
50	82,4

Freilich dürfte die Viskosität des Elektrolyten durch den ungewöhnlich hohen Kolloidzusatz bereits soweit erhöht werden[12]), daß der Verarmungseffekt wohl zum großen Teil schon von einer Hemmung der Diffusion oder Ionenwanderung im zähen Medium des Elektrolyten selbst herrühren mag. Andererseits ist, wie erwähnt, nicht sicher, ob die Stromausbeute nicht auch durch Komplexbildung[13]) beeinflußt wird.

Verringerte Kationenkonzentration kann den Verarmungseffekt manchmal eher herbeiführen. Nach Marie und Lejeune (21) wird die Stromausbeute bei der Kupferabscheidung aus ziemlich verdünnter Kupfersulfatlösung $\left(\frac{n}{10}\,CuSO_4 + n\,H_2SO_4\right)$ durch 1 g/Liter Gelatine auf etwa die Hälfte herabgesetzt. Andererseits konnten Taft und Messmore (22) in höher konzentrierten Kupfersulfatlösungen (z. B. n $CuSO_4$) keine Verringerung der Stromausbeute durch Gelatinezusatz beobachten.

Aus dem zusammengetragenen Erfahrungsmaterial läßt sich nun also mit ziemlicher Sicherheit ableiten, daß kleine, aber kathodisch bereits deutlich wirksame Mengen hochmolekularer Inhibitoren, wie z. B. etwa 0,1....0,5 g/Liter Gelatine (wahrscheinlich auch noch größere Mengen), einen noch recht lückenhaften Adsorptionsfilm auf der Kathodenoberfläche ergeben. Seiner physikalischen Beschaffenheit nach stellt er noch kein wesentliches Hindernis für die Ionennachlieferung dar. Konzentrationspolarisation

[12]) Nach Glazunov, Teindl und Halik (26) läßt sich in einer n $AgNO_3$-Lösung bei Zimmertemperatur mit Gelatinezusätzen über 1,5 g/Liter eine merkliche Zunahme der Viskosität nachweisen.

[13]) Wulff und Ehrenberg (20) konnten die Bildung eines Komplexions von Silber mit Gelatine durch Messungen der Leitfähigkeits- und Überführungszahlen nachweisen.

und Widerstandserhöhung vermögen hier also noch keinen bedeutenden Beitrag zur Überspannung zu liefern.

Zusammengefaßt sind es folgende Umstände, die im wesentlichen gegen eine dichte Belegung der Oberfläche und somit auch gegen eine Nadelkissenstruktur des Adsorptionsfilmes sprechen: Die große freie Fläche, der fehlende Ohmsche Widerstand des Adsorptionsfilms, das vom Kolloid unbeeinflußte Ruhepotential, die Unempfindlichkeit von Abscheidungsform und Überspannung der Blei- oder Zinnabscheidung (aus angesäuerten Elektrolyten mit nur schwach hemmenden Anionen) gegenüber Kolloideinwirkung, der bedeutende Einfluß der Aktivstellenzahl der Oberfläche auf die von Kolloid hervorgerufene Überspannung, die unveränderte Stromausbeute in Gegenwart von Kolloid und schließlich die Tatsache, daß die sperrigen Riesenmolekeln der Kolloide keineswegs stets bessere Inhibitoren sind als die bedeutend weniger voluminösen Kristalloide.

Die abscheidungshemmende Wirkung kleiner Mengen hochmolekularer Inhibitoren dürfte also nicht anders als diejenige der niedermolekularen im wesentlichen auf einer Blockierung der Aktivstellen der Kathodenoberfläche beruhen. Damit steht unter anderem z. B. auch die Absättigung der Kathodenoberfläche mit Gelatine (0,1 g/Liter) bei einer weit unterhalb der dichtesten Besetzung liegenden Belegungsdichte im Falle der Kupferabscheidung aus saurer Sulfatlösung (vergleiche S. 58) im Einklang.

Erst bei bedeutend höheren Konzentrationen besonders wirksamer Kolloide, wie Gelatine (z. B. bei 10 g/Liter und mehr), ist[14]) eine ausschlaggebende Mitwirkung starker Diffusionshemmung infolge besonders dichter Belegung und möglicherweise Nadelkissenstruktur im Sinne von Machu wahrscheinlich, wenngleich sich auch andere Einflüsse, wie Komplexbildung, starke Viskositätserhöhung des Elektrolyten usw. überlagern können.

Zusammenwirken mehrerer verschiedener Kolloide bei der kathodischen Metallabscheidung.

In besonderen Fällen kann man immerhin auch aus der Konzentrationsabhängigkeit der Polarisation einen wohl ziemlich sicheren Beweis für eine bedeutende Verarmung an Kationen und somit für eine dichte Belegung der Oberfläche mit hochmolekularen Inhibitoren erhalten. Geht nämlich der Kationengehalt in den Filmkapillaren soweit zurück, daß Wasserstoff in beträchtlichen Mengen an der Kathode entwickelt wird, so lockern die Gasblasen den Adsorptionsfilm stark auf. Die zugleich einsetzende lebhafte Flüssigkeitsbewegung[15]) beschleunigt den Antransport der Kationen und kann die Verarmung weitgehend aufheben. Beide Umstände müssen zu einer Polarisationsverminderung führen. In solchen Fällen also, wo mit wachsender Kolloidkonzentration (oder mit wachsender Stromdichte) die Polarisation nach Erreichung eines Maximums deutlich wieder abfällt, dürfte es sich wohl um einen ausgeprägten Verarmungseffekt und somit um eine besonders dichte Belegung der Oberfläche handeln.

Mit steigender Kolloidkonzentration hat solche Maxima z. B. Isgarischew (7) bei der Abscheidung von Kupfer aus nicht angesäuerter n-Kupfersulfatlösung bei 0,63 A/dm² und 25° C in Gegenwart wechselnder Gelatinegehalte erhalten (vgl. Tabelle VI).

Tabelle VI. Einfluß der Gelatinekonzentration auf die Überspannung.

Gelatinekonzentration g/Liter	0,1	1,0	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	7,5	10,0
Überspannung mV	37	114	122	144,5	153	140,5	136	130	122

Ein deutliches Maximum tritt hier bei 3 g/Liter Gelatine auf. Ähnliche Maxima fand Isgarischew bei der Zinkabscheidung aus schwach saurer Zinksulfatlösung (n $ZnSO_4$ + 10 Proz. Glyzerin + 1 Proz. $B(OH)_3$) unter sonst gleichen Bedingungen. Hier liegt das Maximum bereits bei 0,25 g/Liter Gelatine (mit 97 mV gegen z. B. 11 mV bei 0,05 g/Liter und 30 mV bei 7,5 g/Liter). Mit einer anderen Gelatinesorte fand Rabald (8) ein solches Maximum bei 0,05 g/Liter. Das bedeutend schwächer adsorbierbare Kolloid Gummiarabikum ergibt nach

[14]) Praktisch bei Abwesenheit sekundär gebildeter anorganischer Kolloide (vergleiche nächsten Abschnitt).

[15]) Zwischen einer Rührung des Elektrolyten durch kathodisch entwickelte Gasblasen und einer solchen durch eine Rührvorrichtung besteht ein wesentlicher Unterschied: Bei Rührung mit einem Rührer bleibt der Kathodenfilm, die Flüssigkeitszone in unmittelbarer Kathodennähe, praktisch in Ruhe. Die kathodisch entwickelten Gasblasen rühren aber gerade den Kathodenfilm auf. Nun fördert die Flüssigkeitsbewegung in beiden Fällen die Heranführung von Kolloid. Im ersten Falle wird das herangeführte Kolloid den in Ruhe befindlichen Adsorptionsfilm auf der Kathodenoberfläche verdichten können, im zweiten kann jedoch bei der starken Auflockerung des Adsorptionsfilms eine höhere Kolloidkonzentration sich kaum in dieser Weise auswirken. Das Kolloid wird hier wohl weniger die Oberfläche blockieren, als sich als zäher, diffusionshemmender Gürtel in einigem Abstand von der Kathode anreichern.

Isgarischew erst bei 20 g/Liter ein solches Maximum (79 mV gegen 20,5 mV bei 0,1 g/Liter und 62 mV bei 40 g/Liter). Bei Anwendung gleicher Kolloidmengen ist also die Oberfläche im Falle der Gelatine wohl bedeutend dichter belegt als im Falle des Gummiarabikums.

Wasserstoffentwicklung zeigt nun bereits eine weit fortgeschrittene Verarmung an Kationen an. Man wird daher wohl annehmen müssen, daß der Verarmungseffekt schon bei merklich geringeren Kolloidgehalten, vor dem Maximum, einsetzt. Daß aber so kleine Kolloidgehalte bereits einen relativ dichten Adsorptionsfilm mit ausreichend engen Kapillaren ergeben sollen, mag verwunderlich erscheinen. Sehr wahrscheinlich trifft dies auch gar nicht zu. In Wirklichkeit dürfte nämlich der Adsorptionsfilm nicht allein aus dem zugesetzten organischen Kolloid, sondern zugleich aus sekundär, durch Hydrolyse gebildetem Metallhydroxyd bestehen. Möglicherweise beteiligen sich auch noch kleinste Wasserstoffbläschen in kolloiden Dimensionen an dem Aufbau des Filmes[16]).

Unter den Bedingungen der Abscheidung aus nahezu neutraler Lösung ist bei den von Isgarischew untersuchten beiden Beispielen mit einer Hydrolyse vorzugsweise im Kathodenfilm zu rechnen (und zwar in der Zinksulfatlösung in noch stärkerem Umfange als in der Kupfersulfatlösung). Sie dürfte auch in Abwesenheit des organischen Kolloids auftreten, und es bezeugen dies Untersuchungen des Oxydgehaltes mancher aus solchen Lösungen abgeschiedenen Metallniederschläge.

Möglicherweise macht sich nun aber im Zusammenwirken mehrerer Kolloide noch ein Verstärkungseffekt [H. Fischer (37)] geltend; auch ist bei genügend dichter Oberflächenbelegung eine vermehrte Hydrolyse in den Filmkapillaren zu erwarten. Gelegentliche Beobachtungen einer Erhöhung des Oxydgehaltes im Metallniederschlag in Gegenwart stark wirkender Inhibitoren mögen vielleicht auf diese Weise ihre Erklärung erhalten. So fanden Taft und Bingham (9) in Kupfer, abgeschieden aus n-Kupfersulfatlösung (p_H 3) bei Anwesenheit von Dextrin (0,1—2 g/Liter) bei 30° C einen bedeutend stärkeren Gehalt an Kupferverbindungen als in ohne Kolloid abgeschiedenem Kupfer. Ebenso wiesen Zinkniederschläge nach Schloetter und Schmellenmeier (10) bei Abscheidung in Gegenwart eines organischen Zusatzes weit höhere Oxydgehalte auf als bei Abscheidung aus zusatzfreier Lösung.

[16]) Eine solche Vermutung wird durch die Ergebnisse Jacquets (33) gestützt, der unmittelbar beim Auftreten einer Wasserstoffentwicklung eine weitgehende Veränderung der Abscheidungsform beobachtete.

Das Ausmaß einer Wasserstoffentwicklung bei der Elektrolyse in Gegenwart eines organischen Kolloides im Verein mit einem sekundär gebildeten anorganischen geht offenbar durchaus mit der Adsorbierbarkeit des betreffenden organischen Kolloides, also mit seiner Belegungsdichte, parallel. Stark adsorbierbare Kolloide können demgemäß stärkere Kationenverarmung und lebhaftere Wasserstoffentwicklung bewirken als schwach adsorbierbare. Aus einer Arbeit von Marc (19) kann man z. B. entnehmen, daß bei Bleiabscheidung aus einer schwach sauren Bleibenzoatlösung (2,5 g/Liter Bleibenzoat + 1,25 g/Liter Benzoesäure) in Gegenwart von je 2,5 g/Liter Albumin oder Gummiarabikum starke, von Traganth schwache und von Dextrin überhaupt keine Wasserstoffentwicklung auftritt. Soweit hier ein Effekt zustande kommt, rührt er offenbar vom Zusammenwirken des organischen Kolloides mit kolloidem basischem Bleibenzoat und mit feinst verteiltem Wasserstoff her.

Mit einer sich rhythmisch abwechselnden Verarmung an Kationen, Wasserstoffentwicklung und Wiederanreicherung hat man es offenbar bei gelegentlich beobachteten periodischen Abscheidungsprozessen zu tun. Voraussetzungen für das Zustandekommen dieser interessanten, noch wenig untersuchten Kathodenvorgänge sind offenbar Anwesenheit von Kolloid, ausreichend zur weitgehenden Oberflächenbelegung, und ein Abscheidungspotential des Metalls, das nicht sehr viel edler als das des Wasserstoffs unter den gegebenen Bedingungen ist.

Solche periodischen Vorgänge an der Kathode verlaufen zeitlich nach folgendem Schema:

1. Ausbildung eines relativ dichten Kolloidfilmes (wahrscheinlich unter Mitwirkung von sekundär gebildetem Kolloid).
2. Verarmung an Kationen in den Filmkapillaren, ferner an Kolloid (infolge Mitabscheidung mit dem Metall).
3. Lebhafte Wasserstoffentwicklung. Aufrührung des Kathodenfilms, zugleich Aufwirbelung des Kolloidfilms.
4. Beschleunigter Antransport von Kationen und — in zeitlichem Abstand — von Kolloid.
5. Aufhören der starken Wasserstoffentwicklung, vermehrte Metallabscheidung.
6. Wie 1. usw.

Die Polarisation folgt den Vorgängen an der Kathode, indem sie, in der Stufe 1 ansteigend, bei 2 ein Maximum erreicht, bei 3 wieder abfällt, sich gegebenenfalls bei 4 kurzzeitig auf einer gewissen Linie hält, um mit 5 und weiter bei erneutem Beginn des Zyklus wieder anzusteigen. Derartige periodische Änderungen der Polarisa-

tion mit der Zeit sind z. B. von Grube und Reuss (12) bei der Abscheidung von Kupfer aus schwach saurer n-Kupfersulfatlösung (+0,01 n H_2SO_4) bei 3 A/dm² und 23—25° C in Gegenwart von 0,5 g/Liter Gelatine beobachtet worden, wenn der Gelatinegehalt im Laufe der Elektrolyse immer wieder ergänzt wurde. In weit kürzeren Perioden tritt die Erscheinung nach W. R. Meyer und Philipps (13) bei der Kupferabscheidung aus alkalischer Alkali-Kupferzyanidlösung[17]) auf, wobei es sich vielleicht um eine Mitwirkung von kolloidem Kupfer(I)Zyanid handeln mag. Henricks (14) weist auf periodische Vorgänge bei der Nickelabscheidung in Gegenwart aromatischer Sulfosäuren oder Sulfonamide hin, die offenbar zu kolloidem Nickel-Merkaptid oder -Sulfid reduziert werden. Wahrscheinlich wirken sie mit kolloidem Nickelhydroxyd zusammen.

Allen periodischen Vorgängen gemeinsam ist die Ausbildung einer parallel zur Oberfläche geschichteten, lamellaren Struktur der Metallniederschläge, in der kolloidreichere und kolloidärmere Schichten miteinander abwechseln.

Wie wir aus den vorstehend erwähnten Ergebnissen entnehmen können, ist offenbar die Belegungsdichte des Adsorptionsfilms auf der Kathodenoberfläche besonders groß, wenn ein stark adsorbierbares, organisches Kolloid mit einem sekundär gebildeten anorganischen Kolloid zusammenwirken. Diese weitgehende Abdeckung der Oberfläche[18]) mag oft schon von dem beträchtlichen Angebot an anorganischem Kolloid bestimmt sein, das durch sekundäre Reaktion, z. B. Hydrolyse, unmittelbar im Kathodenfilm entsteht. Recht wahrscheinlich ist aber auch ein Verstärkungseffekt, aus dem Zusammenwirken mehrerer Kolloidarten resultierend [vgl. H. Fischer (37)] und in vermehrter Adsorption bestehend. Schließlich kann auch ein Unterschied im Ladungssinn der Kolloidarten eine Rolle spielen.

Kolloides Metallhydroxyd ist meist positiv, das organische Kolloid, z. B. Gelatine, bei dem im Kathodenfilm herrschenden p_H-Wert in der Regel negativ geladen. Auch Wasserstoffbläschen nehmen bei höherem p_H-Wert eine negative Ladung an. Die negativen Teilchen haben offenbar zu allen Teilen der Metalloberfläche, aus kationenartig wirkenden Oberflächenatomen bestehend, Zutritt, während das positive Kolloid hauptsächlich die Aktivstellen besetzt [H. Fischer (42)]. So kann das negative Kolloid den aus positivem Metallhydroxyd bestehenden Adsorptionsfilm so weit verdichten, daß die Kationenkonzentration in den Filmkapillaren besonders stark zurückgeht.

Zusammenfassung.

1. Zu der von H. Fischer (1) eingehend erörterten Blockierung der Aktivstellen der Kathodenoberfläche durch Inhibitoren kann in bestimmten Fällen, bei hochmolekularen Inhibitoren (z. B. Kolloiden), noch eine auf Diffusionserschwerung und Widerstandserhöhung beruhende Hemmwirkung hinzutreten. Der letzteren Wirkung schreibt Machu (2) ganz allgemein den Einfluß derartiger Inhibitoren auf die kathodische Abscheidung zu.

2. Es wird untersucht, unter welchen Bedingungen überwiegend Blockierung und wann vorzugsweise die gekennzeichnete Sperrschichtwirkung anzunehmen ist. Bei relativ geringen Kolloidgehalten des Elektrolyten (z. B. 0,1 bis 0,5 g/Liter Gelatine) ist der Adsorptionsfilm offenbar noch so lückenhaft, daß weder eine nadelkissenartige Anordnung des Adsorptionsfilms noch eine wesentliche Hemmung der Ionennachlieferung angenommen werden können. Hier dürfte die Inhibitorwirkung hauptsächlich auf der Blockierung von Aktivstellen beruhen. Dies ergibt sich bei der Auswertung einer Reihe experimenteller Tatsachen, wie große freie Fläche, fehlender Ohmscher Widerstand des Adsorptionsfilmes, vom Kolloid unbeeinflußtes Ruhepotential, Unempfindlichkeit der Blei- oder Zinnabscheidung gegenüber Kolloideinwirkung bei Abwesenheit anderer wirksamer Inhibitoren, bedeutender Einfluß der Aktivstellenzahl der Oberfläche, gelegentliche Unterlegenheit der Inhibitorwirkung der übergroßen, sperrigen Kolloidmolekeln im Vergleich zu viel kleineren Kristalloidmolekeln.

3. Bei Abwesenheit anderer wirksamer Inhibitoren scheinen stark wirkende organische

[17]) Pro Liter 35 g NaCN, 25 g CuCN, 5 g Na_2CO_3, 15 g NaOH; 0,1 A/dm² 37,8° C ± 0,056°.

[18]) Einen Sonderfall stellen die an sich sehr dichten und daher wenig durchlässigen sogenannten Aufbaufilme dar, die nach dem Verfahren von Blodgett (30) durch Aufspreiten einer Lösung des Filmbildners auf einer Salzlösung und Ausbreiten des Films auf dem eingetauchten Metall hergestellt werden können. So verhindert nach Beischer und Oechsel (31) ein monomolekularer Aufbaufilm aus Arachinsäure-Cadmiumarachinat die kathodische Kupferabscheidung auf Platin aus n $CuSO_4$-Lösung bei Zimmertemperatur weitgehend. Im übrigen werden vermutlich etwa vorhandene Filmporen infolge Hydrolyse der säurefreien $CuSO_4$-Lösung während der Elektrolyse sehr bald verstopft werden. Die Spannung erhöht sich äußerst stark (um etwa 1 V), wobei es, wahrscheinlich infolge Wärmedurchschlags, schließlich zu teilweisem Aufreißen des Filmes und zu Metallabscheidung an den beschädigten Stellen kommt.

Bei den in vorliegender Arbeit beschriebenen Fällen fehlen allerdings die Voraussetzungen für eine Entstehung solcher sehr dichten Aufbaufilme.

Kolloide, wie Gelatine, erst bei ziemlich hohen Konzentrationen im Elektrolyten (z. B. 10 g/Liter oder mehr) diffusionshemmende Sperrschichten mit erhöhtem Widerstand auf der Kathodenoberfläche zu ergeben (wobei noch eine Überlagerung anderer Einflüsse, wie Komplexbildung, Viskositätserhöhung usw., möglich ist).

4. Bei gleichzeitiger Anwesenheit anderer wirksamer Inhibitoren können offenbar Verstärkungseffekte im Sinne von H. Fischer (37) auftreten. Dürfte bei Kombination von Kolloiden (in kleinen Gehalten) und Kristalloiden die Blockierungswirkung noch überwiegen, so kann beim Zusammenwirken mehrerer verschiedener Kolloide offenbar eine besonders hohe Belegungsdichte des Adsorptionsfilms erreicht werden. Hier werden also Diffusionserschwerung und Widerstandserhöhung den Kathodenvorgang bestimmen. Dies scheint vor allem in neutralen Lösungen leicht hydrolysierender Schwermetallsalze der Fall zu sein, wo bei der Elektrolyse sekundär kolloides Schwermetallhydroxyd im Kathodenfilm entsteht und sich zu dem organischen Kolloid gesellt. Auch eine zusätzliche Belegung mit Wasserstoffbläschen kolloider Dimensionen kann mitwirken. In solchen Fällen zeugen Stromausbeuteverringerung, vermehrte Abscheidung unedlerer Elemente (Wasserstoff), Auftreten eines Polarisationsmaximums mit wachsender Kolloidkonzentration, rhythmische Potentialschwankungen von einem ausgeprägten Sperrschichteffekt.

Schrifttum.

1. H. Fischer, Z. Elektrochem. **49**, 342 (1943).
2. W. Machu, Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 244 (1939).
3. H. E. Haring und W. Blum, Trans. electrochem. Soc. **44**, 313, 334 (1923).
4. W. Machu, Korros. u. Metallschutz **10**, 284 (1934).
5. M. LeBlanc, Elektromotorische Kräfte der Polarisation, Abh. Dtsch. Bunsenges. Nr. 3 (Halle 1910).
6. A. Sieverts und W. Wippelmann, Z. anorg. allg. Chem. **91**, 1, 35 (1915).
7. N. Isgarischew, Kolloid-Beih. **14**, 25 (1921/22).
8. E. Rabald, Z. Elektrochem. **32**, 289 (1926).
9. R. Taft und O. R. Bingham, J. physic. Chem. **36**, 2338 (1932).
10. M. Schloetter und H. Schmellenmeier, Korros. u. Metallschutz **17**, 117 (1941).
11. R. Marc, Z. Elektrochem. **19**, 431 (1913).
12. G. Grube und V. Reuss, Z. Elektrochem. **27**, 45, 51 (1921).
13. W. R. Meyer und A. Phillips, Trans. electrochem. Soc. **73**, 377 (1938).
14. J. A. Henricks, Metal Ind., London **61**, 378 (1942).
15. C. G. Fink und C. A. Philippi, Trans. electrochem. Soc. **50**, 262, 272 (1926).
16. E. W. Rouse und P. K. Aubel, Trans. electrochem. Soc. **52**, 189, 196 (1927).
17. P. K. Aubel und J. G. Mahool, Trans. electrochem. Soc. **50**, 276 (1926).
18. S. S. Joshi und S. Padmanabhan, J. Indian chem. Soc. **15**, 176 (1938).
19. P. Wulff und W. Ehrenberg, Photogr. Korresp. **70**, 155 (1934); Chem. Zbl. **1934** II, 3891.
20. C. Marie und G. Lejeune, J. Chim. physique **22**, 488 (1925).
21. R. Taft und H. E. Messmore, J. physic. Chem. **35**, 2585 (1931).
22. H. J. Read und A. K. Graham, Amer. electrochem. Soc. **1940**, Preprint 78—1.
23. W. J. Müller, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung (Berlin 1933), 45.
24. P. K. Frölich, G. L. Clark und R. H. Aborn, Trans. electrochem. Soc. **49**, 369 (1926).
25. P. K. Frölich, Trans. electrochem. Soc. **49**, 395 (1926).
26. A. Glazunow, J. Teindl und J. Halik, Chem. Listy Vědu Prumysl **29**, 117, 131 (1935).
27. E. F. Kern, Trans. electrochem. Soc. **15**, 441 (1909).
28. A. W. Hothersall und W. N. Bradshaw, J. Electrodepositors techn. Soc. **12**, 113 (1936/37).
29. F. C. Mathers, K. S. Means und B. F. Richard, Trans. electrochem. Soc. **31**, 293 (1917).
30. K. B. Blodgett, J. Amer. chem. Soc. **56**, 495 (1934); **57**, 1007 (1935).
31. D. Beischer und G. Oechsel, Z. Elektrochem. **49**, 310 (1943).
32. P. A. Thiessen, Z. Elektrochem. **48**, 675 (1942).
33. P. Jacquet, Rev. Métallurgie **35**, 128 (1938).
34. E. Jenckel und E. Bräucker, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 249, 271 (1935).
35. A. Sieverts und P. Lueg, Z. anorg. allg. Chem. **126**, 193 (1923).
36. H. Fischer und J. Goesch, Z. Elektrochem. **47**, 879 (1941).
37. H. Fischer, Z. Elektrochem. **49**, 355 (1943).
38. H. Fischer, Z. Elektrochem. **49**, 351 (1943).
39. H. Fischer, Z. Elektrochem. **49**, 346 (1943).
40. H. Fischer, Z. Elektrochem. **49**, 348 (1943).
41. H. Fischer, Z. Elektrochem. **49**, 354 (1943).
42. H. Fischer, Z. Elektrochem. **49**, 343 (1943).

Aus der Marienapotheke Augsburg.

Über die längspolarisierte Fluoreszenz von Faserfärbungen.

Von Hermann Ziegenspeck (Augsburg).

(Eingegangen am 12. Oktober 1943)

In dieser Zeitschrift[1]) konnte der Nachweis erbracht werden, daß ziemlich unabhängig von der Natur des Farbstoffes eine dicht gepackte und straff gerichtet mizellierte Faser dichroitisch färbbar ist, wenn der Farbstoff nur entweder anisodiametrische Teilchen, Mizelle oder Moleküle besitzt oder sich gerichtet an die Mizelle der Fasern anlegt. Dadurch bekommen wir mit

[1]) H. Ziegenspeck, Kolloid-Z. **97**, 201 (1941).

Faserfärbung und Dichroskopie ein Mittel in die Hand, die Eigenschaften der Farbstoffteilchen, seien es Moleküle oder Mizelle in verschiedenen Ausdehnungen zu untersuchen. In groben Teilchen oder in der großen Ausdehnung hat z. B. das Benzoazurin eine blaue Farbe, in der kleinsten Breitseite oder in feinen Teilchen eine rote, gelbe, ja gar keine Farbe.

Es lag daher nahe, die Fluorochrome in dieser Hinsicht zu untersuchen, zumal es seit Weigert[2]) bekannt ist, daß das Fluoreszenzlicht zu einem gewissen Betrage polarisiert ist. Als Fluorochrome bezeichnen wir mit Haitinger Farbstoffe, welche fluoreszieren[3]).

Die fluoreszierenden Färbungen stoßen auf gewisse Schwierigkeiten. Wir wissen, daß die Fluoreszenz an gewisse Zustände der Fluorochrome geknüpft ist. So ist das Chlorophyll je nach der Art der Lösung damit begabt oder nicht. Von einer Reihe von kräftigen Fluorochromen (Fluoreszin, Eosin) wissen wir, daß die freien Säuren nicht fluoreszieren, wohl aber die Salze. Werden sie nun in Form der Säuren oder Salze von der Faser aufgenommen, ist die Frage. Doch dürfte die Beziehung nicht so einfach liegen, sicher spielt der Dispersionsgrad eine große Rolle, z. B. beim Rhodamin B extra zeigt das die alkoholische Lösung, nicht aber die in Wasser oder verdünntem Alkohol. Immerhin sind eine ganze Reihe von fluoreszierenden Faserfärbungen bekannt (Haitinger)[4]).

Mit Rücksicht auf unsere Versuchsanordnung mußten wir eine Auswahl insofern treffen, als nur gelb oder gelblichgrün fluoreszierende Fluorochrome in Frage kamen, welche durch Anregung mit tiefblauen bis violetten Lichtarten hierzu gebracht werden konnten. Nach einigen Vorversuchen erwiesen sich für uns geeignet sowohl anodische Fluorochrome wie Fluoreszinkali, Uramin gelblich, 3 Oxypyren 5, 8, 10 trisulfonsaures Natrium, Eosin gelblich als auch kathodische Fluorochrome wie Corophosphin 0, Primulin Standard, Euchrysin 3 R. Das Eosin gelblich bezogen wir von Merck, die anderen Farbstoffe von Hollborn, Leipzig. Die Verwendung des prachtvollen hellgrünlich fluoreszierenden Oxypyrentrisulfonsauren Natriums ermöglichte uns die Güte von Herrn Direktor Dr. Bayer, Leverkusen.

Die Färbung führten wir in wässerigen Lösungen 1/100 durch, indem wir 12 Stunden die gebleichte Ramiefaser einlegten. Nach kurzem Auswaschen in destilliertem Wasser wurde durch Aufpressen auf Filtrierpapier getrocknet. Die gerichteten Fasern wurden ohne oder mit Deckglas beobachtet. Durch Ankleben mit kleinsten, seitlich angebrachten Balsamtröpfchen konnten Dauerpräparate erzielt werden.

Nun noch einige Worte über unsere optische Versuchsanordnung. Aus Bequemlichkeit wurde absichtlich mit filtriertem tiefblauem bis violettem Lichte gearbeitet. Man kann ohne Schutzbrillen arbeiten, die Fasern leicht auffinden und spart zudem die schlecht im Kriege erhältlichen Kohlen. Zur Beleuchtung diente uns die Kreuzwendellampe der mikrophotographischen Einrichtung von Busch. Durch 6 hintereinander geschaltete dichte Kobaltgläser, wie sie im analytischen Laboratorium zum Ausschalten des Natriumlichtes benützt werden, kann die Hauptmasse des gelben Lichtes abfiltriert werden. Das rote Licht schaltet man durch ein leichtes Grünfilter oder durch das Blaufilter M 15/24 FB 18 von Busch aus. Durch vorsichtiges Anfärben mit blauroten Anilinfarben auf Gelatineplatten (ausfixierte, unbelichtete Photoplatten) kann man sich Rotfilter erzeugen, die auch das Grün soweit schwächen, daß es verschwindet bzw. nicht mehr stört. Die Kontrolle mit dem Handspektroskop ist natürlich unbedingt erforderlich.

Die Beobachtung im durchfallenden Lichte gaben wir nach einigen nur zweideutigen Ergebnissen auf und wanden uns der Beobachtung mit dem Auflichte zu. Wir benützten den Univertor von Busch, ohne Beleuchtungslämpchen. Die schräg auffallende Beleuchtung, das Dunkelfeld ergibt die besten Bilder. Man versteht dies aus der streifenden Natur der Beleuchtung ohne weiteres, weil so am wenigsten durchfallendes Licht in das Objektiv fällt. Das Bild der Lichtquelle wurde nach dem Köhlerschen Prinzip auf das Präparat geworfen.

Die Betrachtung geschah entweder mit einem drehbaren Aufsatzanalysator oder besser mit Dichroskopokularen. Am besten bewährte sich das von mir angegebene Plattendichroskop[5]), weil es große Gesichtsfelder absuchen läßt. Die neuen Bernauerschen Platten sind wenig oder nicht mehr so gelb gefärbt wie die alten. Die Gelbfärbung letzterer ist jedoch in unserem Falle eher ein Vor- als ein Nachteil. Natürlich kommt man auch mit den Kalkspatdichroskopen zum Ziele.

Um die Blaufärbung möglichst auszuschalten, kann man noch eine Gelbscheibe oder grüngelbe Scheibe aufsetzen. Es wird im zweiten Falle selbst die letzte Spur des reflektierten roten

[2]) Weigert, Verh. Dtsch. physik. Ges. (3) 1, 100 (1920).

[3]) M. Haitinger, in Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. II, Teil 2, 3307 (1934).

[4]) M. Haitinger, Fluoreszenzmikroskopie (Leipzig 1938). — Daselbst auch weitere Literatur.

[5]) H. Ziegenspeck, Bl. Unters.- u. Forsch.-Instr. 14, Nr. 3 (1940).

Lichtes ausgeschaltet. Besonders bei Eosin lohnt sich das, weil durch das Fluoreszenzlicht zum Teil die rote Färbung zum Vorschein kommt, wie das Strugger[6]) angibt.

Bei den angegebenen Farben sowohl basischer wie saurer Natur konnte ich unverkennbar die totale Polarisation des Fluoreszenzlichtes parallel zur Fasermizellierung beobachten.

Außer an der Oberfläche und den bekannten „Bruchstellen" konnte ich in Querstellung der Faser zum Nikol kein Leuchten sehen. Da an diesen Stellen die Orientierung der Teilchen auch sonst mangelhaft ist, so kann das nicht beirren.

Daß die Farbstoffteilchen an sich in den Fasern gerichtet sind, konnten wir durch den Dichroismus im durchfallenden weißen Lichte beweisen. Alle Farben ergaben positiven Dichroismus, das heißt die Färbung war bei paralleler Stellung zum Nikol dunkeler im Tone, bei Querstellung dagegen heller oder farblos. Die stärkste Fluoreszenz und den besten Dichroismus derselben konnten wir mit Fluoreszinkali, Eosin, Coriphosphin, Euchrysin und Primulin erzielen. Die anderen Farben waren nur gering befähigt, die Faser anzufärben und ergaben somit auch eine geringere Fluoreszenz; diese war aber eindeutig polarisiert.

Das Ergebnis dieser Untersuchung hat unserer Ansicht nach in zwei Hinsichten Bedeutung. Erstens ist damit bezeugt, daß die Fluorochrome diese Eigenschaft in der Längsrichtung ihrer Teile zeigen, die auch die Richtung der größten Absorption also Färbung ist. Zweitens ist das ausgestrahlte Licht in der Längsrichtung polarisiert. Es dürfte das der erste Nachweis der totalen Polarisation einer Fluoreszenz sein.

Zusammenfassung.

Durch Anfärben mit stark fluoreszierenden Farbstoffen (Fluorochromen) gelingt es, diese auf die Ramiefaser so zu ordnen, daß die längste Ausdehnung der Farbteile in der Längsrichtung der Faser gemäß des Verlaufes der Mizelle derselben (Mizellierung) liegt.

Die Färbung ist nämlich dichroitisch in dieser Längsrichtung. Es ist nun gelungen, mit Hilfe von flach aufstrahlendem Auflicht die Polarisation in der Längsrichtung der Faser und damit auch der Farbstoffteilchen nachzuweisen. Es dürfte das die erste Erzeugung von völlig polarisierter Fluoreszenz sein.

[6]) S. Strugger, Biol. Zbl. **59**, 409 (1939). — Daselbst weitere Literatur.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

Keesom, W. H., und J. Scheers, **Messungen der Adsorption von Wasserstoff an Glas.** (Physica **8**, 1007, 1941.)

Die adsorbierte Schicht von H_2 ist bei 8 bis 20° K stärker als eine Molekülage. Das gilt auch (ebenda 1020 und 1032) für Helium und Neon. R. E. Lg.

Fricke, R.-Stuttgart, **Eigenschaften und Auswirkungen aktiver fester Stoffe und Oberflächenchemie.** (Naturwiss. **31**, 469, 1943.)

Der einheitliche Aufbau ist in vielen Kristallen gestört durch Mosaikstruktur. D. h. Gitterblöckchen von etwa 10^{-4} cm Durchmesser sind etwas gegeneinander verwackelt. Das beeinflußt Festigkeit und Verhalten bei der Streuung von Röntgenstrahlen, kaum aber Diffusion und Leitfähigkeit. Häufig sind die Störungen und damit die Verhaltungsänderung viel größer. Viele aus Lösung, Gasphase oder Reaktion im festen Zustand erhaltene Feststoffe sind wegen ihrer großen Oberflächenentwicklung, meist begleitet von stärkeren Gitterstörungen, aktiv. Das wird bei einer Anzahl von Oxyden, Metallen, einem Hydroxyd und Sulfat an der Erhöhung der Lösungswärme gezeigt. In Beziehung dazu steht die röntgenographisch bestimmte Teilchengröße. Die mit Mittasch, Thiessen usw. beginnende Geschichte der hierdurch bei chemischen Umsetzungen zu beobachtenden Verschiebungen des Gleichgewichts wird angeführt, ebenso die eigenen Arbeiten hierüber. Da immer zuerst nur die aktivsten Teile der festen Phase reagieren, kann man eigentlich nur von differentialen Gleichgewichten sprechen, etwa wie beim konzentrationsabhängigen Dampfdruck von Lösungen. Die aktiven Zustände fester Stoffe sind nicht nur für Adsorptionsmittel, Katalysatoren und heterogene Gleichgewichte mit Gasen und Flüssigkeiten von großer Bedeutung, sondern auch für Umsetzungen im festen Zustand. Die folgende Zusammenfassung über die Reaktionen in Pulvermischungen würden das Heft der Kolloid-Z. über Metallkeramik noch ergänzt haben. Als oberflächenchemische Vorgänge werden dabei solche bezeichnet, bei denen nur die äußersten Atome oder Atomgruppen fester Stoffe mit einem fremden Agens reagieren, ohne daß die Lage dieser Oberflächenatome wesentlich geändert wird. Maximal kann das zu einer monomolekularen Oberflächenschicht führen. Die bisher vorliegenden sehr vielen Beobachtungen über Oberflächenreaktionen „sind Einzelbeobachtungen oder Ansätze zur systematischen Forschung. Letztere selbst fehlt noch." R. E. Lg.

Müller, E. W.-Berlin, **Zur Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bei der Feldemission.** (Z. Physik **120**, 261, 1943.)

Bekanntlich kann man aus Metallen lediglich durch Anwendung von großen Feldstärken Elektronen frei machen. Theoretisch erklären läßt sich dies auf Grund des Tunneleffektes, wonach die Elektronen im Inneren eines Leiters mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit den sich zufolge der außen wirkenden Feldstärke gebildeten Potentialwall durchdringen können. Experimentelle Untersuchungen der Feldelektronenemission ergeben in der Regel viel zu hohe Werte, da durch die Oberflächenrauhigkeiten örtliche Feldstärkeüberhöhungen eintreten. Durch besonders sorgfältige Behandlung der emittierenden Spitze

und durch eine besondere Meßanordnung kann Verfasser vor allem die Geschwindigkeitsverteilungskurve der emittierten Elektronen bestimmen, und kommt zu Verteilungskurven, die mit den theoretisch berechneten gut übereinstimmen. Zugleich werden Messungen der Emission für verschiedene Kristallflächen durchgeführt, und ergeben für die (110) Ebene eine um 3—4 Zehnerpotenzen geringere Emission als auf den starkemittierenden (210) oder (111) Flächen. K. Hoffmann.

Suhrmann, R., und W. Kundt, **Über die Sekundäremission reiner Metallschichten im ungeordneten und geordneten Zustand und deren Durchlässigkeit für Sekundärelektronen.** (Z. Physik **120**, 363, 1943.)

Verff. bestimmen die Sekundärelektronenausbeute und die Durchlässigkeit für Elektronen in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit an dünnen Metallfilmen (Cu, Au, Ag, Be), die einerseits bei 83° abs. auf einer Unterlage niedergeschlagen werden (ungeordneter Zustand), andererseits durch Erwärmen auf Zimmertemperatur in den geordneten Zustand übergeführt worden sind. Im letzteren ist die Sekundärelektronenausbeute wesentlich geringer, was aber nur zum Teil auf das bessere Eindringvermögen der Primärelektronen im geordneten Zustand erklärt werden kann. Zur Deutung dieses Befunds muß außerdem angenommen werden, daß die Zahl der Primärelektronen absorbierenden bzw. Sekundärelektronen emittierenden Zentren im ungeordneten Zustand größer ist. K. Hoffmann.

II. Film- und Fadenforschung

Wunderly, Ch., und F. Wuhrmann-Zürich, **Über strukturbedingte Wirkungen des Blutplasmas.** (Klin. Wschr. **22**, 587, 1943.)

Um den Einfluß der sphärischen und der linearen Kolloide auf die Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen festzustellen, wurden Modellversuche mit Zusätzen der linearen Gelatine und des sphärischen Glykogens gemacht. Die Beschleunigung durch Gelatine ist sehr viel größer als die durch Glykogen. Sie erreicht diejenige, welche bei akuter Entzündung durch die Vermehrung des Fibrinogens eintritt. Sowohl Glykogen wie Gelatine verkleben durch ihre hydrophilen Endgruppen die Erythrozyten, deren Membran nach Winkler und Bungenberg de Jong (1940) aus pallisadenartig geordneten Molekülen des Cholesterins, Kephalins, Sphingomyelins und des hier wegen seiner Mischform mit lyophilen und hydrophilen Endgruppen besonders wichtigen Lezithins bestehen. Bei Gelatine kommt verstärkend noch die Netzbildung seiner verzweigten Fadenmoleküle hinzu. R. E. Lg.

Wolpers, C.-Heidelberg, **Kollagenquerstreifung und Grundsubstanz.** (Klin. Wschr. **22**, 624, 1943.)

Die Elektronenmikroskopie weist in den kollagenen Fasern eine Querbänderung nach, die 20fach feiner ist als die des quergestreiften Muskels. Meist wird sie verdeckt durch die Grundsubstanz. Letztere kann durch Ultraschall-Beanspruchung und darauf folgendes Zentrifugieren entfernt werden. [Vakuum und Erhitzung bei der Elektronenbestrahlung könnten infolge Innenschrumpfung zu rhythmischer Fadendispergierung führen. Solche nahmen R. u. E. Richter, Senckenbergiana **11**, 193, 1929, bei einem Fossil beim Übergang der erst kolloiden Pyritisierung in die gealterte Form an, um eine unmögliche „Gliederung" zu deuten. Ref.] R. E. Lg.

Franz, E.-Berlin, **Über einige Beziehungen zwischen morphologischem Aufbau und Güte von Faserstoffen.** (Chemie **56**, 113, 1943.)

Im Gegensatz zu wenigstens einem der Hauptbeteiligten wird hier festgestellt, daß die geschaffenen Fasern sich chemisch teilweise kaum von den natürlichen unterscheiden, „daß jedoch pflanzliche wie tierische Faserstoffe aus einer Reihenfolge von sinnvollen Unterteilungen und Formen bestehen, die vom Chemiker vorerst nicht erzeugt werden können." Der Chemiker baut Kettenmoleküle auf aus 2-wertigen Verbindungen, deren reaktionsfähige Gruppen endständig sind. Die Natur bevorzugt 3- und mehrwertige Bausteine, aus denen nach unseren bisherigen Verfahren Netzformen entstehen würden, die eine Fadenbildung unmöglich machen.

Die Fälle des vorgetragenen Bekannten und Neuen gestattet hier nur einige Einzelheiten, die zum Lesen des mit vielen Gestaltbildern versehenen Aufsatzes hinweisen sollen. Die Frage wird wieder gestellt, ob sie mit einem geknäuelten Wollfaden (W. Kuhn) oder mit einer starren Glasfaser (Staudinger) zu vergleichen ist. Es wird bezweifelt, daß die COOH-Gruppe bei der Holzzellulose eine Lockerstelle ist. Die Lagerung des Makromoleküls im Raum, also innerhalb einer Mizelle wird auf Grund der röntgenologischen Untersuchungen von Schiebold behandelt. Bei der Längsaufspaltung in Fibrillen findet fast gleichzeitig eine Querunterteilung statt, die mit der Anschauung von den Fransen kaum zu vereinigen ist. Bei Zellstoff könnte eine Gruppierung von 500 Glukoseresten derartiges veranlassen. [Vgl. dazu auch die Querstreifung der Kollagenfaser nach Wolpers.] Die Natur neigt zur Bildung gleich langer Ketten, z. B. bei der Zellulose, ohne faßbare Zwischenstufen.

Zu der Quellung der Zellulose berichtet Franz über seine Formaldehydversuche. Er hat wirkliche Brückenbildung nachgewiesen. Die Molekülgröße und die mizellare Ordnung und damit die kleinsten Bauelemente der gewachsenen Faser sind nicht für ihre hohe Naßfestigkeit verantwortlich. Die Schraubenform der Fibrillen ist von Bedeutung. Bisher ließ sich diese dem gesponnenen Eiweiß und Zellulosefasern nicht aufprägen oder mit einer Lamelle jedes Fäserchen umwickeln. Außerdem benutzt die Natur Schuppenschichten, Einbau von Querbrücken und Inkrusten usw. Schon Goethe sagte: Alles Lebende muß eingehüllt sein. Dagegen stellt die vom Menschen geschaffene und umgefällte Faser „ein sehr unvollkommenes Geschöpf dar, da deren Teile weitgehend einander gleichen". R. E. Lg.

Franz, E., und E. Schiebold-Schwarza und Dresden, **Beiträge zur Struktur der Bakterienzellulose.** (J. makromol. Chem. [3] **1**, 4, 1943.)

Den bisherigen Versuchen zur Gewinnung genügend dünner Einzelfibrillen aus natürlicher oder wiedergefällter Zellulose konnte man den Vorwurf machen, daß sie vielleicht die ursprüngliche Struktur veränderten. Aus den Zellulosemembranen, welche Bakt. Xylinum auf Nährböden mit gewissen Kohlehydraten bildet, lassen sich jedoch mit dem Objektträgervibrator von v. Ardenne genügend kleine Teile abtrennen. Eine dünne Membran konnte auch freitragend über die Bohrung des Objektträgers gelegt werden. Bei der Elektronenmikroskopie, die durch polarisationsoptische Untersuchungen ergänzt wurde, ergaben sich bis zu 40 μ lange, 0,2 μ breite und 0,1 μ dicke Fäden. Es wird die Frage aufgeworfen, ob hier primäre Struktureinheiten der Zellulose vorliegen. Intensivere Bestrahlung kann nicht ange-

wandt werden, da sie die Fäden schartig macht und durch Verbrennung Blasen und Zusammenballungen hervorruft. R. E. Lg.

Freytag, H.-Frankfurt a. M., **Glasfäden-Untersuchungen III.** (Glastechn. Ber. **21**, 149, 1943.)

Die Glasfäden sind weniger glatt als man nach dem Schrifttum annehmen sollte. Bei gegenseitiger Reibung kommt es leicht zur Durchfeilung. Wie bei den organischen Textilfäden ist auch hier bei einer Weiterverarbeitung eine Überziehung mit einem Schmelzmittel notwendig, das die Reibung herabsetzt. Schlichtemittel sind notwendig, um die Fasern im Garn zu verkleben. Der Zweck beider Arten von Überzügen ist notwendig, um die Widerstandsfähigkeit gegenüber den mechanischen Beanspruchungen auf dem Webstuhl zu erhöhen. Es wird hier, hauptsächlich mit Fluoreszenzanalyse im UV., die Verteilungsart verschiedener Schmelz- und Schlichtemittel, ferner ihre Entfernbarkeit untersucht. R. E. Lg.

Lauer, K., und W. Mansch-Breslau, **Zur Kenntnis des Aufbaues von Viskosezellwollen.** (Zellwolle, Kunstseide **1**, 39, 1943.)

Die Fasern wurden nochmals xanthogeniert und dann ihre langsame Auflösung in 18proz. NaOH unter dem Mikroskop verfolgt. Es ergeben sich dabei kennzeichnende Unterschiede je nach der Herstellungsart, auch unter dem Einfluß der Verstreckung und einer Formaldehydbehandlung. R. E. Lg.

Döhle, W.-Freiburg i. Br., **Hundert Jahre Mercerisieren.** (Melliands Textilber. **24**, 430, 1943.)

Diese Erinnerung gehört auch in die Geschichte der Kolloidchemie. J. Mercer wußte schon 1844, daß die Baumwolle durch NaOH und nachfolgendes Auswaschen lederartig, dichter, fester, zugleich aber aufnahmefähiger für Farbstoffe werde. Die hierbei auftretende Verdickung und Verkürzung der Faser hat man später durch ein Verarbeiten im gestreckten Zustand zu vermeiden gelernt. Bei dem von Mercer angegebenen 18proz. NaOH ist das Quellungsmaximum der Faser gefunden worden. Die Zunahme der Wirkung mit fallender Temperatur zeigt sich auch an der Löslichkeitszunahme von niedermolekularer Zellulose in Lauge. Die Erhitzung der entstandenen Hydratzellulose in Glyzerin auf über 200° C führt nicht, wie das T. Kubo (Kolloid-Z. **96**, 41, 1941) annahm, zu einer Wiederbildung der nativen Zellulose, sondern nach K. Hess (1941) zu einer neuen Modifikation Hochtemperaturzellulose. Die Erwartungen, welche die Technik auf diesem Baumwolltyp setzte, haben sich deshalb nicht erfüllt. R. E. Lg.

Frey-Wyssling, A.-Zürich, **Der Aufbau der biogenen Gele.** (Technik Ind. Schweizer Chemiker-Ztg. **26**, 73, 1943.)

Die Fadenmoleküle hochpolymerer Stoffe bilden keine Fadenpakete einheitlicher Länge, sondern sie bilden Kettengitter, die den Kristallgittern nahestehen. Da sich die Fadenmoleküle nicht entsprechend ihrer Länge zusammenlegen, wird die Länge der entstehenden kristallinen Stäbchen ungleich, weil aus ihren Enden Einzelfäden hinausragen. [Andere nennen das Fransen.] — Durch Verzweigung dieser „Mizellarstränge" entsteht das Netzwerk des Gels. — Zur Bestimmung der Intermizellarräume ist die Elektronenmikroskopie ungeeignet, weil sie Löcher in dieses Gefüge einbrennt. Deshalb wird nochmals empfohlen, nach Art der histologischen Versilberung Edelmetalle in diese Hohlräume einzulagern und dann die Größe der Kristallite der letzteren zu bestimmen. [Es ist schon darauf hingewiesen worden, daß das Wachstum der Edelmetallkristallite eine unnatürliche Dehnung jener Hohlräume herbeiführen kann. Ref.] R. E. Lg.

III. Kolloidforschung

Haarmann, W. Münster, **Über die Komplexaffinität von Schwermetallen und Eiweißstoffen. IV. Mitt.: Über den Einfluß des Säuregrades und Natriumchlorids auf die Ausflockung von Eiweißstoffen durch Quecksilbersalze und die Quecksilberbindung an Eiweißstoffe.** (Biochem. Z. **314**, 1, 1943.)

Von den Serumeiweißkörpern sind die Globuline schon bei einem Bruchteil der Sublimatkonzentration fällbar, die zur Albuminfällung erforderlich ist. Für das Pseudoglobulin wird das Flockungsoptimum beim isoelektrischen Punkt (p_H 5,5) gefunden, ebenso für das Eialbumin (p_H 4,5), während das Serumalbumin auf der alkalischen Seite des isoelektrischen Punktes bei p_H 6,5 optimal durch Sublimat gefällt wird.

Verfolgt man die Bindung der Hg-Salze an die Eiweißkörper mit Hilfe von Kaliummerkurijodid, das nur mit dissoziiertem oder locker gebundenem, nicht aber mit fest gebundenem Hg unter Bildung roten Quecksilberjodids reagiert, so ergibt sich eine starke Abhängigkeit der chemischen Bindung von dem Säuregrad, jedoch keine Beziehung zwischen chemischer Bindung und Eiweißflockung. In stark saurem Gebiet erfolgt in Abwesenheit von Chlorid keine Fällung, wohl aber eine geringe Bindung mit S-haltigen Gruppen des Eiweißes. Die Bindung im Bereich des isoelektrischen Punktes ist trotz Ausflockung nur locker. Sie steigt aber mit zunehmender Alkalisierung derart an, daß die bei p_H 11 fest gebundene Hg-Menge dreimal, die bei p_H 13 vierzehnmal so groß als die bei p_H 7,0 gebundene ist. Der locker gebundene Hg-Anteil nimmt bei Zunahme des p_H ungefähr in entsprechendem Ausmaße ab. Demnach ist die Summe der Bindungen des Eiweißes konstant, und es hängt nur von dem jeweiligen Säuregrad ab, welche Aminogruppen der Eiweißbausteine in der Dipolform vorliegen, um außer den — NH — CO-Gruppen die für die Bildung von Molekülverbindungen erforderlichen Nebenvalenzen zur Verfügung zu stellen. Die lockere Bindungsform wird durch NaCl gesprengt, wobei die starke Affinität des Hg zum Cl, die zur Bildung des Komplexes $[HgCl_4]^{--}$ führt, zur Auswirkung kommt. Derselbe saure Komplex gibt auch Veranlassung zur Bildung von Molekülverbindungen, die eine Eiweißflockung in stark saurem Gebiet bewirken, wenn außer Hg-salz Alkalichlorid zugegen ist. Während nun auf der sauren Seite des isoelektrischen Punktes das Flockungsvermögen mit steigenden NaCl-Konzentrationen zunimmt, geht im alkalischen Bereich mit wachsender NaCl-Konzentration immer mehr Eiweiß in Lösung. Durch die Chloride wird daher auch eine Eiweißfällung im lebenden Organismus verhindert. Dagegen ist es, den vorstehenden Versuchsergebnissen nach möglich, bei peroraler Hg-Vergiftung durch Verabreichung von Eiweiß zusammen mit NaCl und HCl das aufgenommene Hg niederzuschlagen und es hierdurch für eine erfolgreiche Entfernung durch Magenausheberung vorzubereiten. Sch.

Haarmann, W.-Münster, **Über die Komplexaffinität von Schwermetallen und Eiweißstoffen. V. Mitt.: Über die Quecksilberverbindung an Nicht-**

Eiweißstoffe, zugleich Beitrag zum Mechanismus der Takata-Reaktion. (Biochem. Z. **314**, 18, 1943.)

Die Prüfung der Quecksilberkomplexbildung in sodaalkalischer Lösung, bei der die Schutzwirkung gegenüber der HgO-Fällung als Maß für die erfolgte Bindung dient, ergibt ein sehr wechselvolles Bild für die Affinitäten von Aminosäuren, Säureamiden und Aminen zum Hg. Histidin und Zystin unterscheiden sich zusammen mit einigen Aminen von allen übrigen untersuchten physiologischen Aminosäuren und einigen Säureamiden wie Harnstoff durch eine feste Bindung, die sie mit Hg eingehen und die im Gegensatz zu den lockeren Bindungen bei den übrigen Substanzen durch das Quecksilberreagens Kaliummerkurijodid nicht gelöst werden kann. Die Hg-Bindung an Eiweiß ist fester als an die der Eiweißbausteine, wofür Nebenvalenzen der — CO — NH_2-Gruppen maßgeblich sein dürften. Da die Takata-Reaktion eine Quecksilber-Eiweißflockungsreaktion ist, kann sie daher durch die Nicht-Eiweißstoffe des Blutes im physiologisch möglichen Konzentrationsbereich nicht beeinflußt werden. Die starken Komplexbildner Histidin und Zystin vermögen dagegen die Ausfällung von Hg-Eiweißniederschlägen zu verzögern. Im Falle des Histidins werden 4 Hg-Äquivalente bei p_H 11 an die N-Atome des Imidazolkerns fest gebunden, außerdem kommen im Histidin wie bei den übrigen einfachen Aminosäuren Affinitäten für 4 lockere Bindungen mit Hg vor. Ausnahme macht das Zystin mit der Bindungskapazität von 6 Äquivalenten Hg, von ihnen 4 für die feste Bindung.

Azeton, das als pathologischer Blutbestandteil bei der Takata-Reaktion eine Rolle spielen kann, reagiert nicht mit Hg, macht aber wohl infolge seines denaturierenden Einflusses zusätzliche Bindungsstellen für Hg im Eiweiß frei, wodurch dessen Fällbarkeit herabgesetzt wird. Sch.

Ruhle, F.-Berlin, **Über die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen elektrischen Feldern.** (Physik. Z. **44**, 89, 1943.)

Verfasser bestimmt an einem sehr sorgfältig gereinigten n-Heptan (Siedegrenzen 97,8—98,6°) den Sättigungsstrom in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke und bei variierendem Elektrodenabstand. Der Strom nimmt bei konstanter Feldstärke mit dem Abstand zu. Aus den Ergebnissen lassen sich die beiden Anteile für die Erzeugung der Ladungsträger: Volumen- und Flächenionisation an den Elektroden (letztere überwiegt) trennen. Beide nehmen exponentiell mit der Feldstärke zu.

K. Hoffm.

Wieghardt, F.-Göttingen, **Über Kapillarwellen mit Oberflächenzähigkeit.** (Physik. Z. **44**, 101, 1943.)

Es werden zweidimensionale Wellen kleiner Amplitude einer zähen, tiefen Flüssigkeit untersucht, wobei für die Oberflächenspannung der erweiterte Ansatz $S = f e \,.\, du/dt$ benutzt wird. Nach Behandlung der Grenzfälle $e = 0$ und $e = \infty$ werden für endliche e Gleichungen zur numerischen Berechnung der Frequenz und der Halbwertszeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge angegeben. Durchgeführt wird die Rechnung für Wasser mit $e = 1{,}1 \,.\, 10^{-4}$ dyn s/cm. Die Halbwertszeit wird hier bei gewissen sehr kleinen Wellenlängen um rund 27 Proz. gegenüber $e = 0$ erniedrigt. Zur Veranschaulichung des Einflusses der Oberflächenzähigkeit auf die Strömung werden in einem Beispiel die Verteilungen der horizontalen Geschwindigkeitskomponente und die Dissipationsfunktion für verschiedene e graphisch wiedergegeben. (Übersicht des Verfassers.) K. Hoffm.

IV. Methoden, Apparate und Analyse

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Molekulargewicht der Biokolloide nach der Methode der longitudinalen Streuung und seine durch Wärme und Licht hervorgerufenen Veränderungen.** (Biochem. Z. **314**, 135, 1943.)

Frühere Untersuchungen (Biochem. Z. **309**, 254, 1941) haben den Nachweis erbracht, daß die longitudinale Streuung ultraroter Strahlen in Proteinlösungen bei gleichen Konzentrationen derselben der Kubikwurzel aus dem Molekulargewicht der Proteine proportional ist. Demnach ist die Methode der longitudinalen Streuung geeignet für die Bestimmung relativer Molekulargewichte. Ihre Anwendung auf Eialbuminlösungen (aus Handelsovalbumin mit 8 Proz. NaCl hergestellt und auf p_H 4,8 eingestellt) ergibt eine Polymerisation beim Erwärmen im isoelektrischen Punkt. Bei 36—37° ist das Molekulargewicht maximal und etwa viermal größer als bei 20°. Bei 70° wird es kleiner als vor der Erwärmung, was für eine beginnende Hydrolyse bei der Hitzedenaturierung spricht. Die Einwirkung von UV-Licht führt ebenfalls zunächst eine Polymerisation, bei längerer Belichtungsdauer ebenfalls einen Molekülzerfall herbei.

Für Gelatine von p_H 4,8 wird mit Hilfe der Methode longitudinaler Streuung ein Molekulargewicht von 26000 und 28000 gefunden, je nachdem, ob ein Standard-Mol.-Gewicht von 34000 oder von 37000 für Eialbumin der Berechnung zugrunde gelegt wird. Bei 43° sind die Molekulargewichte nur noch von der Größenordnung 16000—17000, während bei 58—74° eine Polymerisation in Erscheinung tritt. Im Gegensatz zum Albumin bildet die Gelatine bei Temperaturen unter 38° Molekülaggregate, ohne das Molekulargewicht zu ändern. Die größten Molekülaggregate bilden sich bei Temperaturen in der Nähe des Erstarrungspunktes.

Die Polysaccharide intakter Stärkekörner, deren Molekulargewicht zu 228000 gefunden wird, zerfallen beim Erhitzen (53—80°) in einem Gemisch von Olivenöl und Kolophonium in kleinere Moleküle. Dagegen findet bei Temperaturen über 105° unter Umwandlung der Stärkepolysaccharide in Amylopektin und Amylose, bei der eine H_2O-Aufnahme erfolgt, ein Übergang in höherpolymere Verbindungen statt. Sch.

Kunst, H. und H. Berkelbach van der Sprenkel-Utrecht, **Potentiometrische und konduktometrische Titration im Vakuum.** (Biochem. Z. **314**, 177, 1943.)

Während es nicht möglich ist, das die potentiometrische und konduktometrische Titration sehr verdünnter HCl- und KOH-Lösungen störende CO_2 durch Vakuum allein zu entfernen, gelingt seine restlose Beseitigung bei einem Druck von 16 mm Hg durch Einleiten einer minimalen Menge N_2. Die hierzu erforderliche Versuchsanordnung wird in der Arbeit beschrieben. Es wird gefunden, daß die früher (Biochem. Z. **309**, 315, 1941) bei Titrationen unter Atmosphärendruck beobachtete Adsorption von KOH und HCl im Vakuum nicht stattfindet. Sch.

Borei, Hans-Stockholm, **Spektralphotometrische Eisenbestimmung mit o-Phenantrolin und $\alpha\alpha'$-Dipyridyl.** (Biochem. Z. **314**, 359, 1943.)

Nach dem auf der Meßanordnung von Warburg und Negelein (Biochem. Z. **214**, 64, 1929) beruhenden Verfahren, das monochromatisches Licht

der Hg-Linien 435,8 und 546,1 mμ verwendet, können durch Extinktionsmessungen der o-Phenantrolin- oder αα′-Dipyridylkomplexe Eisenmengen von 3,9—500 γ mit einer Fehlerbreite von 0,5—1 Proz. bestimmt werden. Noch kleinere Mengen bis 0,3 γ Eisen lassen sich unter Berücksichtigung eines Meßfehlers von 4 Proz. ermitteln. Bei Anwesenheit von Phosphat liefert die Methode richtige Werte, wenn nach einer Vorschrift von Schaefer (Biochem. Z. **304**, 415, 1940) die Extinktion der Eisenkomplexverbindung mit o-Phenantrolin bei p_H 2,0 nach 2stündigem Stehen gemessen wird. Sch.

Spandau, H.-Greifswald, **Über die Diffusions- und Dialysekoeffizienten der positiv geladenen Elementarionen.** (Z. physik. Chem. Abt. A **192**, 211, 1943.)

Brintzinger (1935) hatte aus den von ihm gemessenen Diffusionskoeffizienten Hydrolysezahlen berechnet, v. Kiss (1941) glaubt dagegen, daß die Hydratation ohne Einfluß auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist. G. Jander (1936) hat die Ergebnisse von Brintzinger stark in Frage gestellt, weil die von ihm benutzten Cellophan- und Cuprophanmembranen allzukleine Porendurchmesser haben. Da die Diffusionsmethode zuverlässige Werte für die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen liefert, werden hier nur die Diffusionsmessungen von Jander zur Berechnung der Hydratation benutzt. Eigene Dialysekoeffizienten erwiesen sich für die einwertigen und einige zweiwertige Kationen den entsprechenden Diffusionskoeffizienten proportional. Bei den höherwertigen Kationen wurde noch keine völlige Übereinstimmung der beiden Verfahren erzielt. R. E. Lg.

Born, H., **Zur Frage der Absorptionsmessungen im Ultraschallgebiet.** (Z. Physik **120**, 383, 1943.)

Da die Wellenlänge der Ultraschallschwingungen in derselben Größenordnung liegt wie die Ausdehnung der Ultraschallquelle, so entsteht vor dem Schallstrahler zufolge Interferenz der von verschiedenen Teilen des Strahlers ausgehenden Wellen ein Interferenzgebiet wechselnder Schallstärke. Dessen Verlauf läßt sich exakt berechnen und besteht aus einer Hintereinanderfolge von Maxima und Minima, die erst von einer kritischen Entfernung ab, die je nach Dimensionen bei einigen Dezimetern liegt, in einen allmählichen Abfall übergehen.

Mit einer Anordnung, bei der der Schallwechseldruck bestimmt wurde, findet Verf. weitgehende Übereinstimmung mit der Theorie bei der Verfolgung der Schallintensität vom Abstand von der Schallquelle in Richtung der Mittelsenkrechten. Gleichzeitig bestimmt Verf. die Querverteilung des Schallfeldes in größerem Abstand, ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Rechnung. Verf. weist darauf hin, daß die Feldstärkeänderungen bei Absorptionsmessungen unbedingt berücksichtigt werden müssen, will man sich nicht der Gefahr aussetzen, vor allem bei kleinen Absorptionskoeffizienten um Größenordnungen falsche Ergebnisse zu erhalten.

K. Hoffmann.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie

Jung, H.-Jena, **Untersuchungen über ein Lößvorkommen bei Derenburg am Harz.** (Chem. d. Erde **15**, 66, 1943.)

In Deutschland ist Löß meist das Ausgangsgestein für die Steppenschwarzerde, die zu den besten Böden gehört. Die enge Verbindung mit dem reichlich in dieser Erde vorhandenen Humus schafft die für den Wasser- und Lufthaushalt günstige Krümelstruktur. Die in braunen und podsolierten Waldböden mögliche Abtrennung der Huminsäuren von den Mineralien durch Azetylbromid gelingt hier nicht.

Beim Löß von Derenburg ist die Sorptionskapazität verhältnismäßig hoch, da sie zwischen dem von Kaolin und Glimmer liegt. Deshalb wird er auch als Heilerde bevorzugt. Während die Tone mit Wasser quellen und undurchlässig werden, beim Austrocknen dagegen harte Klumpen bilden, bleibt dieser Löß wegen des Vorherrschens bestimmter Korngrößen und wegen des hohen Quarzgehaltes porös.

Bei anderen Lößarten waren die Mineralien mit einer Kruste von Kalkspat überzogen. Dieses Häutchen fehlt beim Derenburger. Die Hülle ist vielmehr ersetzt durch eine solche von Ton, der durch Ca-Ionen geflockt ist und große Klebrigkeit besitzt. Selbst Kochen mit Salzsäure vermag die Tonhülle vom Quarz nur schwer zu entfernen. So bringt ja auch Zusatz von 1 Proz. Montmorillonit einen Formsand für Gießerei zum Stehen, indem jedes Sandkorn von einem klebenden, aber auch plastischen Film überzogen wird, so daß dadurch eine bewegliche Verkittung der einzelnen Körner erfolgt. [Es wird noch zu untersuchen sein, welche Beziehungen bei der Krümelbildung zwischen dem erstgenannten Humus und den feinsten Tonen bestehen. Ref.] R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin

Schöberl, A.-Würzburg, **Über die Ammoniakbehandlung von Schafwolle.** (Biochem. Zeitschr. **313**, 214, 1942.)

Nach zweijähriger Einwirkung von gesättigtem Ammoniak auf Wolle ergab sich bei der Aufarbeitung auffallenderweise die völlige Abwesenheit von H_2S. Ungefähr $^1/_3$ der Ausgangswolle war in Lösung gegangen und lieferte bei der HCl-Hydrolyse etwa 20 Proz. Sulfat-S, bezogen auf den Gesamt-S. Über die Bildungart des Sulfats können noch keine Angaben gemacht werden. Erstaunlicherweise ist der Cystingehalt der gelösten Fraktion nur sehr gering, obwohl ein sehr hoher S-Gehalt von 4,5 — 5,5 Proz. vorliegt. Es muß also während der Ammoniakbehandlung eine erhebliche Cystinumwandlung vor sich gegangen sein, was der Ansicht von Haller und Holl widerspricht, die im NH_3-löslichen Anteil ein selbständiges Wollprotein (Lanain) vermuteten. Da die gesamte S-Menge dieser Fraktion durch Behandlung mit HI in H_2S übergeht, kann sie nur in einer oxydierten Form, etwa als elementarer S oder Sulfat-S vorliegen, nicht aber wie in der Bindungsform des nativen Wollkreatins.

Die in NH_3 ungelöst gebliebenen Faseranteile enthalten nur noch 40 Proz. des Gesamt-S und 27 Proz. des Cystins der nativen Faser. Sie müssen also gegenüber dem Ausgangszustand weitgehend verändert worden sein. Bekanntlich verschwindet auch bei Sodabehandlung disulfidisch gebundener S ohne in H_2S überzugehen. Horn, Jones und Ringel isolierten aus sodaalkalischem Kochextrakt Lanthionin. Dieser Thioäther konnte auch nach NH_3-Einwirkung aus dem Wollrückstand im Hydrolysat nachgewiesen und von Cystin getrennt werden. Seine mögliche Bildungsweise wird erörtert. Sch.

Macovski, Eugen und Adela Stancu-Bukarest. **Untersuchungen über die Permabilität lebender Membranen. X. Mitt.: Prüfung der Vergiftungs-**

gleichung $(c - c_0)\ (\tau - \tau_0 - m) = K$ **an der Saponinpenetration in das Kiemenepithelium von „Alburnus lucidus Heck“** (Biochem. Zeitschrift. **313**, 250, 1942.)

Bei stark oberflächenaktiven Giften kann die für postkritische Vergiftungssymptome abgeleitete Vergiftungsgleichung $(c - c_0)\ (\tau - \tau_0) = K$ ihre Gültigkeit verlieren. In solchen Fällen muß die „Volumenphasekonzentration“ c durch die „Grenzphasekonzentration“ r ersetzt werden. Da vorausgesetzt werden kann, daß die Penetration des an der Grenzfläche Lösung/lebende Membran angereicherten Giftes nach dem Diffusionsgesetz von Fick erfolgt, läßt sich die Beziehung $(r - r_0)\ (\tau - \tau_0) = K$ aufstellen. In ihr wird r durch die Adsorptionsisotherme von Langmuir $r = \frac{c}{\alpha + \beta c}$, bzw. $r_0 = \frac{c_0}{\alpha + \beta c_0}$ ersetzt. Durch Umformung und Zusammenfassung der Konstanten:

$$K\left(\beta + \frac{\beta^2}{\alpha} c_0\right) = m \text{ und } K\left(\alpha + \frac{\beta^2}{\alpha} c_0^2 + 2\beta c_0\right) = K'$$

ergibt sich dann die Vergiftungsgleichung $(c - c_0)\ (\tau - \tau_0 - m) = K'$.

Um die Anwendbarkeit dieser Formel zu untersuchen, werden gleich große Exemplare des Süßwasserfisches „Alburnus lucidus Heck“ wechselnden Konzentrationen von Saponinum purum album ausgesetzt und als leicht bestimmbare Vergiftungserscheinungen die Zeit für 30 Atembewegungen, bzw. die Sterbezeit bestimmt. Die Berechnung der drei Konstanten c_0, K' und n $(= \tau_0 - m)$ erfolgt aus den Ergebnissen von 3 Versuchen mit weiter auseinanderliegenden Konzentrationen unter Zuhilfenahme der Methode der kleinsten Quadrate. Nach ihrer Ermittlung werden die Vergiftungszeiten an Hand der Formel für die verwendeten Giftkonzentrationen berechnet und mit den beobachteten Vergiftungszeiten verglichen. Die gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell gefundenen Werten bestätigt die Richtigkeit der abgeleiteten Vergiftungsgleichung. Sch.

Volkert, M.-Kopenhagen, **Der Antithrombingehalt des Blutes und seine Beziehung zum Heparin.** (Biochem. Z. **314**, 34, 1943.)

Es gelingt, durch wiederholte intravenöse Injektion von Proteinlösungen den Antithrombingehalt des Kaninchenblutes um 60—70 Proz. zu erhöhen. Der Verlauf der Antithrombinbildung erinnert an die Entstehung von Antikörpern bei der Immunisierung mit artfremdem Eiweiß. Antithrombin wird aber im Gegensatz zu den Immunstoffen auch durch Nicht-Antigene wie Stärke, Gelatine und Gummiarabikum hervorgerufen. Die neugebildeten Antithrombine verschwinden nach Beendigung der Immunisierung im Verlaufe von Wochen allmählich wieder. Außer diesen langanhaltenden entstehen jedesmal im Anschluß an die späteren Injektionen noch kurzdauernde Antithrombinerhöhungen von etwa 10 Proz., die als Überempfindlichkeitsreaktionen aufgefaßt werden. Dieselben treten auch beim Immunisieren mit einer Pneumokokkenvakzine oder Hefesuspensionen auf, doch führen diese korpuskulären Antigene nicht zu einer langanhaltenden Antithrombinsteigerung. Bei Erzeugung eines anaphylaktischen Schocks kommt es bei allen Antigenen zu einer 2—3 Stunden anhaltenden Steigerung des Antithrombins um 60—70 Proz., im Falle der gelösten Antigene setzt einige Stunden später eine zweite, nun länger dauernde Antithrombinvermehrung um wiederum 60—70 Proz. über den Normalwert ein. Diese Sekundärreaktion bleibt im Falle der korpuskulären Antigene aus.

Wahrscheinlich wird das Antithrombin von den Retikuloendothelzellen gebildet, denn bei Blockade derselben durch Tuscheinjektionen sinkt der Antithrombingehalt des Blutes und sein Anstieg während der Immunisierung oder nach dem anaphylaktischen Schock bleibt aus.

Einige weitere Versuche deuten darauf hin, daß das Antithrombin aus einer variabeln und einer konstanten Komponente besteht, von denen die variable möglicherweise mit dem System Heparin + Co-Faktor, die konstante Komponente mit der unspezifischen Hemmwirkung der Proteine gegenüber Enzymen identisch ist. Sch.

Dyckerhoff, H., H. Glamser und K. Widmann-Straßburg, **Über die Thrombokinase der Hefe. Phyto-Thrombokinase.** (Biochem. Z. **314**, 250, 1943.)

Ebensowenig wie die Prothrombinaktivierung durch Trypsin mit dessen proteolytischen Eigenschaften direkt zusammenhängt, läßt sich eine Beziehung zwischen der Peptidasenwirkung von Darm- oder Hefeextrakten und ihrer Fähigkeit, Prothrombin in Thrombin umzuwandeln, auffinden. Auch die Feststellung, daß prothrombinaktivierende tierische Gifte peptidasefrei sind, ist ein Beweis gegen die Peptidasenatur der Thrombokinase. Der mit „Phyto-Thrombin“ bezeichnete Prothrombinaktivator ist dadurch gekennzeichnet, daß er erst nach längerer Extraktion oder Autolyse der Hefe in Lösung geht bzw. sich erst nach mehrtägigem Stehen aus inaktiven Fraktionen bildet. Seine Wirksamkeit ist an die Gegenwart von Ca-Ionen gebunden. Sch.

Dyckerhoff, H., und W. Deschler-Straßburg, **Über die Schwächung der Gerinnungsaktivität von Plasmen und Thrombokinase durch Extraktion mit Äther und Benzol.** (Biochem. Z. **314**, 258, 1943.)

Während das Gerinnungssystem des Oxalatplasmas durch Behandlung mit Benzol zerstört wird, gelingt es, eine bis 4 Stunden dauernde Ätherextraktion ohne Beeinträchtigung der Gerinnungsfähigkeit — unveränderte Gerinnungszeit auf Zusatz von Thrombokinase + Ca-Ionen — durchzuführen. Durch längere Ätherein wirkung wird Fibrinogen zerstört. Das entzogene ätherlösliche Lipoid ist nur wenig gerinnungsaktiv, offenbar wurden „thrombokinasewirksamere“ Lipoid-eiweißverbindungen durch den Äther zerlegt.

Die Thrombokinase der Lunge wird durch Ätherbehandlung überhaupt nicht beeinflußt, in diesem Falle führt aber die Benzolextraktion zum Entzug eines schwach gerinnungsaktiven Lipoids. Dieses ruft bei Vereinigung mit dem extrahierten Anteil die ursprüngliche Gerinnungsaktivität der Lungenthrombokinase hervor, ein Befund, der die Auffassung von der Lipoideiweiß-Natur der Thrombokinase stützt. Das verschiedene Verhalten von Plasma- und Lungenlipoid bei der Extraktion spricht aber dafür, daß in Plasma und Lunge verschiedene gerinnungsaktive Lipoide vorkommen. Sch.

Řeřábek, J.-Prag, **Sulfanilamid und Zellatmung.** (Biochem. Z. **314**, 291, 1943.)

Die von Motalitätsstörungen und Spasmen begleiteten Vergiftungserscheinungen des Sulfanilamids bei Kleintieren hinterlassen in überlebenden Gewebszellen keine wesentliche Beeinträchtigung der Hauptatmung. Die Prüfung nach dem manometrischen Verfahren von Warburg ergibt im Höchstfalle eine 11proz. Hemmung gegenüber der normalen

Atmungsintensität. Auch die im Thunbergschen Versuch gemessene anaerobe Atmung entspricht der bei normalen Gewebszellen festgestellten, so daß eine direkte Beeinträchtigung ihrer Donatorenkapazität durch Sulfanilamid ausgeschlossen werden kann. Auch die Funktion des Lactoflavins wird durch die Sulfanilamidvergiftung nicht geschädigt. Dagegen scheint die der Kodehydrasen schwach angegriffen zu werden. Aber auch in diesem Falle ist die aus dem Verhalten gegenüber einem Vitamin P—P-Überschuß bei der anaeroben Atmung erkennbare Funktionsstörung sulfonamidvergifteter Zellen eine so geringgradige, daß man sie höchstens auf eine sekundäre Folgeerscheinung der noch unbekannten Zellbeeinflussung durch Sulfanilamid zurückführen kann. Sch.

Manta, I., und C. Crisan-Cluj-Sibiu (Rumänien), **Zur Kenntnis der Chemie des Blutplasmas nach Blockierung des retikulo-endothelialen Systems.** (Biochem. Z. **314**, 302, 1943.)

Im Anschluß an die Injektion von Tusche, die bekanntlich zu einer Blockierung der Retikuloendothelzellen führt, kann im Serum von Pferden nach Versuchen von Moldovan (C. R. Séances Soc. Biol. **89**, 1239, 1933) ein mit Retikulin M bezeichneter Stoff, der antianaphylaktische Eigenschaften besitzt, nachgewiesen werden. Während seiner Bildung nimmt das Serumeisen ebenso wie bei Infektionskrankheiten zu. Der Gesamtstickstoff wird nach den Befunden der Autoren an den Tagen, an denen sich nach der Blockierung der Reststickstoff verringert, zugleich mit dem Xanthoprotein und dem Harnstoff erhöht, so daß sich die Entstehung des chemisch nur durch seine Löslichkeit in $CHCl_3$ und seine Dialysierbarkeit charakterisierten Retikulins M auf Kosten der Serumeiweißkörper zu vollziehen scheint. Sch.

Albers, H., I. Pohl und A. Schneider-Danzig, **Modellversuche zur Kenntnis des proteolytischen Eiweißabbaus.** (Biochem. Z. **314**, 344, 1943.)

Eine 0,1 proz. und mit 0,6 Proz. H_2O_2 15 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrte Lösung von Phenylhydrazin vermag aus Kasein und Pepton saure, nach Willstätter bestimmbare Gruppen frei zu machen. Die Spaltungen weisen 2 stark ausgesprochene Reaktionsoptima auf. Diese liegen für Kasein bei p_H 2,0 und 6,5, für Pepton bei p_H 3,0 und 8,0. Der von den Autoren (Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1859, 1942) isolierte niedermolekulare Bestandteil des Pepsins (mit Pepsidin bezeichnet) verhält sich ähnlich, allerdings mit dem Unterschied, daß sein für Trypsin charakteristisches Optimum in der Nähe des Neutralpunktes in H_2O_2-oxydiertem Zustande verschwindet. Sch.

Macovski, Eugen, und Victoria Zinca-Bukarest, **Künstliche Kieme als Hilfsmittel zur Untersuchung der Permeabilität lebender Membranen. IV. Die Penetration von Amylalkohol durch eine Cellophanmembran.** (Biochem. Z. **314**, 373, 1943.)

Mit Hilfe der in den Vorveröffentlichungen derselben Arbeitsstätte (Biochem. Z. **310**, 255; **312**, 213; **313**, 337, 1924) mehrfach benutzten Apparatur einer künstlichen Kieme kann der Nachweis erbracht werden, daß der Durchtritt von Amylalkohol durch die Cellophanmembran nach dem Diffusionsgesetz von Fick vor sich geht. Eine etwa zu vermutende Förderung der Penetration auf Grund der starken Kapillaraktivität des Alkohols findet also nicht statt. Sch.

Warburg, Otto, und Walter Christian-Berlin-Dahlem, **Gärungsfermente im Blutserum von Tumor-Ratten.** (Biochem. Z. **314**, 399, 1943.)

Von den im Ratten-Normalserum vorkommenden Gärungsfermenten findet man das reduzierende und zwei der phosphatübertragenden Fermente in denselben Mengen im Serum von Ratten, die mit Jensen-Sarkom geimpft waren. Dagegen sind Zymohexase und Isomerase im Plasma und Serum der Sarkomtiere, besonders bei stark entwickelten Tumoren, stark vermehrt. Beim Wachstum embryonalen Gewebes, z. B. bei Gravidität, findet keine vermehrte Abgabe von Zymohexase an das Plasma oder Serum von Ratten statt. Daß im Blutplasma tumorkranker Menschen bisher keine Vermehrung der Zymohexase nachgewiesen werden konnte, hängt damit zusammen, daß der relative Anteil der Tumorzellen am Körpergewicht bei krebskranken Menschen sehr viel kleiner zu sein pflegt als bei sarkomtragenden Ratten. Gesunde Menschen weisen einen sehr konstanten Gehalt an Zymohexase auf. Er ist etwa halb so groß wie der der Normalratte. Sch.

Born, H. J., H. A. Tinoféeff-Ressowsky und T. M. Wolf-Berlin Buch, **Versuche über die Verteilung des Mangans im tierischen Organismus mit $^{56}_{25}$Mn als Indikator.** (Naturwiss. **31**, 246, 1943.)

Frühspeicherung des radioaktiven Mn findet vorzugsweise in der Leber, daneben in Niere und Schilddrüse statt. Der Übertritt ins Gehirn erfolgt nur langsam. An der Ausscheidung beteiligen sich auch die Speicheldrüsen. R. E. Lg.

Hahn, H.-Berlin, **Geschmacksinnes- und Permeabilitäts-Forschung. I.** (Klin. Wschr. **22**, 245 und 269, 1943.)

I. Unter den anorganischen Reizträgern sind die des salzigen und süßen Geschmacks Anionen, die des bitteren, laugigen und sauren Geschmacks dagegen Kationen. Dem osmotischen Druck wird eine große Rolle zugeschrieben. R. E. Lg.

II. Dieser Erregungsvorgang ist gebunden an die Anwesenheit des Geschmackstoffes in den Endorganen, nicht an den Vorgang des Eindringens. Wie für einen osmotischen Effekt sollen bei den Schwellenversuchen nur die Zahl und nicht die Art der in die Organe eingedrungenen Stoffteile sein. Elektrolytisch dissoziierte und anorganische Geschmackstoffe wichen nicht grundsätzlich von den anorganischen Elektrolyten ab.

„Die Organwände pflegen die dissoziierbaren Moleküle elektrolytisch zu zerlegen. Von salzigen und süßen befördern sie selektiv nur die Anionen, von den bitteren, laugigen und sauren nur die Kationen als physiologische Reizträger bis zum Reizort. Der Wanddurchtritt der reiztragenden Ionen ist abhängig von der Anwesenheit äquivalenter Gegenionen als Wirkungsvermittler, deren sich die Organwände gleichsam als Ambozeptoren bedienen.“ R. E. Lg.

Dieckhoff, J., **Über Störung des Mineralstoffwechsels und der Kapillarpermeabilität bei schweren Infektionskrankheiten bzw. experimenteller Diphtherie- und Dysenterieintoxikation.** (Klin. Wschr. **22**, 378, 1943.)

Aufbau auf der Lehre von Eppinger (1935) von der „serösen Entzündung“: Erhöhung der Kapillarpermeabilität läßt Plasmaeiweiß aus der Blutbahn in die Gewebe eindringen. Der dadurch bedingte O_2-Mangel hemmt den oxydativen Abbau der sauren Stoffwechselschlacken. Dadurch örtliche

Azidose. Der O_2Mangel steigert die Permeabilität weiter. Säfte und Zellen geben von ihrem spezifischen Bestand an Kristalloiden ab. Diese „Entdifferenzierung der Gewebe" (Waelsch) führt zu einer Verarmung der Gewebe an K, P und Glykogen, während Na, Cl und Wasser (trübe Schwellung) zunimmt. R. E. Lg.

Werner, H., **Die spontane Reaktion des Blutkuchens.** (Klin. Wschr. **22**, 414, 1943.)

Lampert, Liesegang, Wöhlisch u. a. haben Retraktion als eine Synärese betrachtet. Die Thrombozyten spielten dabei nur eine untergeordnete Rolle. Demgegenüber wird hier die Notwendigkeit der Thrombozyten gezeigt. [Das ist kein Einwand gegen die Synärese-Theorie. Auch Gelatinegallerte zeigt Synärese erst nach Einwirkung von gerbenden Mitteln, d. h. dann, wenn ein Anlaß zum dichteren Zusammentritt der Mizellen geschaffen wird. Diesen Angriffspunkt werden die Thrombozyten haben. Ref.] R. E. Lg.

Lang, K., K. Fischbeck und E. Meinzinger, **Physikalisch-chemische Eigenschaften von gelöstem Trockenserum.** (Klin. Wschr. **22**, 467, 1943.)

Das mit 5 Proz. Glukose versetzte (menschliche) Serum wird im gefrorenen Zustand im Vakuum getrocknet. Nach dem Wiederauflösen ist die Molekulargröße, Viskosität und Oberflächenspannung unverändert. Deshalb ist es als Blutersatz brauchbar. R. E. Lg.

Rieberling, C.-Hamburg, **Die Salzsäure-Kollargol-Reaktion im Serum und über einen bisher im Serum noch nicht beschriebenen Eiweißkörper.** (Klin. Wschr. **32**, 648, 1943.)

Bei der Anwendung seiner Reaktion (1938) auf verdünntes Serum tritt durch die HCl die Fällung eines Proteins ein, das in physilogischer NaCl-Lösung wieder vollkommen löslich ist. Es macht 10 Proz. des Gesamteiweißes aus. R. E. Lg.

Holzapfel, L.-Dahlem, **Zur Frage der Bildung organischer Kieselsäureverbindungen in Staublungen.** (Arbeitsmedizin **21**, 79, 1943.)

Der kolloidchemische Teil wurde schon in der Kolloid-Z. **100**, 380, 1942 vorgetragen. In der Fortsetzung der vom Rajewsky-Institut preisgekrönten Arbeit tritt die organische Chemie mehr in den Vordergrund. Bei der vernetzenden Wirkung der SiO_2 (vergleiche die Gerbung damit) ist ihr SiO_2-Gehalt wohl auch kolloidchemisch von einiger Bedeutung. Beim Menschen enthält der Muskel 0,04 bis 0,06 Proz., die Haut 0,005 bis 0,18, die Sehne 0,1 bis 0,48. In Schafwolle steigt sie auf 8,3, im Pferdehaar auf 14,6. Die Asche von Weizenstroh besteht zu 67,9 Proz. aus SiO_2.

Zur Silikose wird die Frage gestellt, ob die nachgewiesenen esterartigen (z. B. Cholesterinester) oder etwaige salzartige (Aminosäureester) SiO_3-Derivate für den Organismus schädlich sind. Man könnte auch an einen Entgiftungsprozeß, also an eine Schutzwirkung des Organismus, bei der Bildung der ersteren denken, ähnlich wie Saponin durch das Cholesterin entgiftet wird.

Nach N-haltigen Verbindungen wird noch gesucht. Vorläufig macht die Isolierung, Reindarstellung und Identifizierung noch die größten Schwierigkeiten. [Zum Teil werden diese auf einem noch strittigen Gebiet zwischen Kolloidlehre und klassischer Chemie liegen. Eine Adsorption an isolierte Protein-Moleküle könnte auch stöchiometrische Verhältnisse schaffen. Ref.] R. E. Lg.

Schmid, A. E. und E. Bürki-Basel, **Histochemische Untersuchungen zum Nachweis und zur Lokalisation des Vitamin C im Auge.** (Ophthalmologica **105**, 65, 1943.)

Nachweis mit dem angesäuerten $AgNO_3$ nach Giroud-Leblond. Die Verteilungsart in der (gefäßlosen) Linse macht es wahrscheinlich, daß man einiges als Artefakt betrachten muß, weil das Ag erst in übersättigter Lösung auftritt, vom Entstehungsort wegwandert und rhythmische Fällungen geben kann. R. E. Lg.

Süllmann, H.-Basel, **Biochemie des Auges.** (Ophtalmologica **105**, 157, 1943.)

Aus der Beschränkung auf die normalen Verhältnisse erklärt es sich wohl, daß der sonst stark kolloidchemisch eingestellte Verfasser des Sammelreferates (1938—1942) nur über wenig neu hinzugekommenes Kolloidchemisches zu berichten hat. — Die Hornhaut ist nach D. G. Cogan auf Grund von Versuchen mit D_2O in beiden Richtungen gleich wasserdurchlässig, für NaCl aber fast undurchlässig. Nach den Quellungsstudien von J. G. Bellows verhält sich die Linse anders als ein einfaches Osmometer. — J. D. Robertson hält das Kammerwasser für kein einfaches Dialysat oder Ultrafiltrat der Blutflüssigkeit. R. E. Lg.

Wieler, A., **Appositions- oder Intussuszeptionswachstum?** (Protoplasma **37**, 171, 1943.)

Gegen N. P. Badenhuizen und die Annahme von Appositionswachstum der Stärkekörner wird für diese und in gleicher Weise für das Wachstum der pflanzlichen Zellwand die Bildung durch Intussuszeption verteidigt. Das Stärkekorn soll eine Lösung einschließen, die die eindringende Lösung zu fällen vermag und einen aus kleinen Sphäriten bestehenden Niederschlag ergibt. — r.

Plass, H.-Wien, **Zur Pathologie der Diatomeenplastiden II.** (Protoplasma **37**, 189, 1943.)

Lebende und degenerierende Plastiden quellen um so stärker und rascher, je stärker die NH_3-Konzentration ist (Grenze für vitale Quellbarkeit bei n/500); tote bleiben unverändert. Teilweise richtet sich die Reaktionsfreudigkeit aber auch nach der systematischen Zugehörigkeit des Objekts. Durch Übergänge mit der Quellung verbunden ist die Agglutination (Verbindung von Verschmelzung und Verklebung). Zwischen n/1 und n/5 NH_3 ergeben sich drei morphologisch unterscheidbare Formen der Plasmoptyse (Grenzwert n/5). Geringer ist die Neigung zur Bildung von Plastidenvakuolen; teilweise treten solche im Innern (n/1 bei Nitzschia), teilweise an der Oberfläche der Plastiden auf (n/100 bei verschiedenen Gattungen). — r.

Härtel, O.-München, **Quellungsstudien an Pflanzen verschiedener Höhenstufen.** (Protoplasma **37**, 350, 1943.)

Bei Untersuchung der Quellfähigkeit von Pflanzenmaterial verschiedener Höhenlagen des Standortes wird als Hauptursache der Unterschiede der Quellungszustand der Zellwände erkannt. Die Quellbarkeit wird am größten in der Höhenzone der maximalen Verbreitung gefunden, und Änderungen der Quellbarkeit entsprechen solche der Verdunstung durch die Kutikula. Durch Alkohol- oder Chromessigsäurefixierung bleiben die Quellbarkeitsunterschiede in modifizierter Weise erhalten. Die Quellbarkeit steht in guter Übereinstimmung mit der p_H-Abhängigkeit der Anilinblau-Anfärbung. — r.

Schmidt, W. J.-Gießen, **Über die Metallfarben des Schildkäfers Aspidomorpha.** (Z. Morph. u. Ökol. Tiere **38**, 85, 1941.)

Die Erscheinung besteht in Interferenzfarben dünner Blättchen und wird durch die 10—14 feinen Lamellen der Folientextur (negativ optische Achse senkrecht zur Fläche) des Glanzhäutchens an der Innenseite der Chitinkutikula hervorgerufen. Beim Austrocknen des Häutchens verschwinden die Farben, beim Befeuchten mit Wasser treten sie wieder hervor; statt mit Wasser kann das herauspräparierte feuchte Häutchen auch mit andern Mitteln durchtränkt werden. —r.

Bünning, E.-Königsberg/Pr., **Untersuchungen über den physiologischen Mechanismus der endogenen Tagesrhythmik bei Pflanzen.** (Z. Bot. **37**, 433, 1941.)

Aus der bei der Schwellung der Gelenkzellen von Phaseolus trotz Zunahme des Zellraumes ausbleibenden Saugkrafterhöhung wird auf tagesperiodisch verlaufende Veränderungen der Wasserpermeabilität geschlossen, die auf synchron in beiden Gelenkhälften eintretende, aber infolge physiologischer Dorsiventralität des Blattes antagonistisch verlaufende C_H-Veränderungen zurückgeführt werden. Die höhere C_H des oberseitigen Polsters ergibt hier ein früheres Permeabilitätsmaximum. Trotz gleichsinniger C_H-Schwankungen folgt so die ungleiche Geschwindigkeit der Wasseraufnahme. Die Wasserpermeabilität hängt außer von der Wirkung der C_H auf die Plasmakolloide (Hydratationsminimum im IEP. der Plasmakolloide) auch, wie endogene tagesperiodische Turgorschwankungen an Schließzellen unmittelbar erkennen lassen, vom Quellungsgrade des Protoplasmas ab. — Eine übereinstimmende Deutung wird für die tagesperiodischen Wachstumsschwankungen des Kronblattgrundes von Nymphaea lotus angenommen, bei denen die C_H-Unterschiede nicht direkt erkennbar, aber aus Vergleichen des Plasmolyseverlaufes innerer und äußerer Zellen erschlossen wird, und bei Blättern von Nicotiana läßt sich dasselbe Verhalten wahrscheinlich machen.

Die teils nachgewiesenen, teils erschlossenen C_H-Erhöhungen während der Nacht sind bei Phaseolus durch Atmungshemmung hervorzurufen. Entscheidend wirken auf die hierzu führende Enzymaktivität die Plastiden ein; je nach Adsorption und Desorption des Enzyms herrschen Synthese oder Hydrolyse vor (Eingriff des Lichtes in die endogene Tagesrhythmik über die Plastiden). —r.

Bünning, E.-Königsberg, **Untersuchungen über den physiologischen Mechanismus der endogenen Tagesrhythmik der Pflanzen.** (Z. Bot. **37**, 433, 1942.)

Auf Aziditätsschwankungen zurückgeführte tagesperiodische Turgor- und Wachstumsbewegungen wirken über bestimmte Permeabilitätsbeeinflussungen auf Wachstum und Turgor. Veränderungen osmotisch wirksamer Substanzen werden für zu gering gehalten, um wirksam zu werden. [Ob aber unter Mitwirkung elektrischer Potentiale an Zellgrenzflächen nicht elektroosmotisch die angenommene Wasserverlagerung möglich ist?] Bei Spaltöffnungen, bei denen die auf Schwankungen der CO_2-Bildung beruhenden C_H-Verschiebungen in entsprechender Weise wirksam werden, wird in dieser sehr anregenden „ergänzenden Zusammenfassung" die tagesperiodische Selbststeuerung aus dem Zusammenwirken von Fermenten und Aziditätsverschiebungen auf dem Wege über Veränderungen an Kolloiden der Chromatophoren gedeutet. — r.

Hassenkamp, E., **Die Anwendung des Traubenzuckers in der inneren Medizin.** (Zbl. inn. Med. **1942**, 489 und 512.)

Seine Umwandlungsprodukte können bei diabetischem Koma, Morphin- und Chloroformvergiftungen entgiftend wirken. Das Leberglykogen wird vermehrt. Besonders wichtig sind aber die intravenösen Gaben bei der von Bürger eingeführten Osmotherapie. Besonders bei Hirndruck und beginnendem Lungenödem wurden Erfolge erzielt.

R. E. Lg.

Pfanner, W., **Zur Pathogenese der Fettembolie.** (Bruns Beitr. klin. Chir. **173**, 292, 1942.)

Der geplante enge Anschluß an die kolloide Chemie besteht hauptsächlich in der Unterscheidung der beiden Emulsionstypen und der Betonung der Notwendigkeit einer geringeren Dispergierung. An der Fetteinschwemmung sind die Lymphgefäße nicht beteiligt. Sie erfolgt immer auf dem Venenweg. Fast immer stammt das Fett aus dem Knochenmark.

R. E. Lg.

Wieler, A., **Altes und Neues über die Stärkekörner.** (Biol. Gener. **16**, 434, 1942.)

Das Stärkekorn entsteht innerhalb einer Blase und wächst in dieser Hülle durch Einlagerung (Intussuszeption). Entstehung und Bau sind zu vergleichen mit den Sphäriten von Zinkphosphat und -karbonat; der Zusammensetzung der Mikrosphärite der Stärke aus zweierlei Stoffen entspricht Nägelis Ansicht ihrer Bildung aus zwei chemischen Verbindungen.

— r.

Frey-Wyssling, A., und H. Speich-Zürich, **Über die Durchdringbarkeit von Zellulosefasern.** (Helv. chim. Acta **25**, 1474, 1942.)

Die lipophilen Flüssigkeiten Xylol, Toluol und Benzol dringen in gereinigte, native Zellulosefasern nicht ein, wohl aber Alkohole und Aldehyde (übereinstimmendes Verhalten der Stärkekörner, die aber zum Unterschied von Zellulose Anilin und Chinolin aufnehmen). Aus einem Anisotropieausfall um 4,4 und einem solchen der Dichte von 12,6 Proz. wird auf submikroskopische Intermizellarräume in der Zellwand von Ramiefasern geschlossen. — r.

Meeuse, A. D. J., **Eine Untersuchung der zwischenzelligen Beziehungen pflanzlicher Zellen mit besonderer Berücksichtigung des gleitenden Wachstums und der Zellgestalt.** (Rec. Trav. bot. Néerl. **38**, 18, 1942.)

Amylose-, Kollose- und Zellulosereaktion pflanzlicher Zellwände wird statt auf chemische auf leptonische Unterschiede, nämlich die in jener Reihe abnehmende Weite der Intermizellarräume, zurückgeführt; bei manchen Algenzellwänden genügt die Quellung beim Zellulosenachweis noch nicht, sondern muß Kupferammoniumhydroxyd angewandt werden. Der Herleitung des Lignins verholzter Wände von Pektinverbindungen wird zugestimmt. —r.

Petrová, J.-Prag, **Über die verschiedene Wirkung der α-Strahlen auf Kern und Plasma der Zelle.** (Beih. Bot. Zbl. A **61**, 399, 1942.)

Die angewandten α-Strahlen des Po treffen an Zygnema-Zellen entweder zugleich den Kern oder nur das Zytoplasma. Im ersten Falle unterbleiben Teilungen, erfolgt Längenwachstum mit Stärkespeicherung und später in einem bestimmten Prozentsatz Wiederaufnahme der Teilungen, im andern Falle Längenwachstum und nach Monaten Absterben. Bei mehrhundertfach verstärkter Strahlung stirbt ein Teil der Zellen in einem Tag, die andern erholen sich

wie bei normaler Dosierung. Unterschieden werden plötzlicher oder Plasmatod und späterer oder Kerntod (Dosierungsverhältnis $^1/_{700}$). — r.

Ziegenspeck, H.-Augsburg, **Federfestigung und Dehnbarkeit als Folge des Mizellverlaufes. Die paramizellare Festigung in den Federkonstruktionen des Grashalmes und des Farnannulus, die elastische gegenmizellare Dehnbarkeit der Gelenke und die plastische gegenmizellare Deformierbarkeit der Meristeme.** (Beih. Bot. Ctrbl. (A) **62**, 78, 1943.)

Ob auch der Zellkern durch seine Stellung die Querwandbildung einleitet, wird er doch so gerichtet, daß die neue Zellwand in der Mizellierung passend in die alte übergeht. Die ganzen Wachstums- und Bewegungsvorgänge der wandumschlossenen Zelle werden vom Mizelldehnungssatz (größte Dehnbarkeit und Überdehnbarkeit der Wand senkrecht zur Mizellierung) beherrscht. Bauprinzip der Festigungsgewebe ist die Paramizellierung (Bildung federartiger Zellen und Organe). Schwendeners Auffassung der Grashalme als hohler Säulen trifft nur für die Internodien zu; in den Knoten tritt daneben eine hohe Elastizität bedingende Federfestigkeit (Verbundsystem aus steil spiralig mizellaten Fasern und quermizellatem Parenchym). Die verschiedenerlei Gelenke sind wichtig für die Organentfaltung und das Auffangen elastischer Deformation der Federkonstruktionen. Beim Farnannulus werden die verdickten Wände entsprechend Längsdehnung der Mizelle gespannt und bei Überwindung des Siedeverzuges der Zellbogen entspannt. — r.

VII. Technische Kolloidforschung

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Hellmers, J. H., und H. Udluft-Berlin, **Die mineralogischen Grundlagen der Silikosefrage.** (Arbeitsmedizin **21**, 7, 1943.)

Die vom Rajewsky-Institut preisgekrönte umfangreiche Arbeit, die auch der Staubuntersuchung an sich einen gewissen Raum einräumt, bestärkt die Ansicht, daß der mechanischen Reizwirkung des Quarzes eine viel geringere Wirkung zukommt als der Wirkung der in Lösung gehenden SiO_2. Abgeschwächt wird das Mechanische auch dadurch, daß die Kristallitteile sich abrunden und verkleinern. Zur Verständlichung der Lösung und Wiederfüllung der SiO_2 wird auch die Feuerstein-Theorie von Wroost (1936) herangezogen. Die Löslichkeit der verschiedenen Silikate wird ermittelt. Gewisse Formen des Asbestes scheinen unter den Verhältnissen in der Lauge nicht angegriffen zu werden. Bei seiner spitzen Form scheint doch das Mechanische vorzuwalten. Die in der Preisfrage gestellte Frage nach Silikose durch Wüstensand wird dahingehend beantwortet, daß dieser in der Sahara größtenteils aus Kalk besteht. R. E. Lg.

Jötten, K. W., und H. E. Kehrer-Münster i. W., **Silikosebekämpfung durch Verwendung von Siliziumkarbid-Schleifsteinen.** (Arbeitsschutz **1943**, 222.)

Ausbleiben von Silikose bei Kaninchen, welche Karborundstaub eingeatmet hatten, bestätigt die von anderen an Menschen beobachtete Harmlosigkeit. Ablagerung erfolgt in „Staubsäckchen", deren Umgebung in der Nähe von Gefäßen oder Bronchien sich höchstens mit etwas mehr Bindegewebe anreichert. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Schikorr, G., und I. Schikorr-Berlin, **Über die Witterungsbeständigkeit des Zinks.** (Z. Metallk. **35**, 175, 1943.)

Die natürliche schützende Schicht auf dem Zinkblech verstärkt sich unter Witterungseinfluß nicht, weil sie (besonders durch H_2SO_4 aus S-Verbindungen der Atmosphäre oder Säuren, die aus dem Bitumen angrenzender Dachpappe entstanden) gelöst und weggeführt wird. Erst bei sehr langer Versuchsdauer bleibt etwas mehr haften. Teilweise ist das allerdings auf den Absatz atmosphärischen Staubes zurückzuführen. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Houwink, R.-Wassenaar, **Theorie und Praxis bei der Messung mechanischer Eigenschaften von Kautschuk.** (Anwendung und Ergebnisse physikalischer Methoden in der Kautschukwissenschaft.) (Kautschuk **18**, 123, 1942.)

Unter mechanischen Eigenschaften werden in dieser Arbeit die für die Beurteilung eines Kautschuks wichtigen elastischen und plastischen Kenngrößen verstanden. Gerade auf diesem Gebiet besteht ein großer Unterschied zwischen den theoretisch errechneten Größen und den praktisch gemessenen, der in besonderen Eigenschaften des Kautschuks als Hochpolymeren begründet liegt. So können die physikalisch wichtigen Konstanten wie der Viskositätskoeffizient, die Fließgrenze, der Elastizitätsmodul, die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung nicht exakt bestimmt werden, da sämtliche elastischen Kautschukeigenschaften zeitabhängig sind, also die Versuchsdauer auf die erhaltenen Werte von Einfluß ist. Da bis jetzt noch keine Verfahren bekannt sind, um diese Werte in ihrer absoluten Größe zu bestimmen, verzichtet man in der Technik darauf und zieht zur Bewertung der mechanischen Qualitäten eines Kautschuks die unter Standartbedingungen gewonnenen relativen Werte heran. Vom Standpunkt des Kautschukwissenschaftlers kann daher nur gesagt werden: „Man passe sich noch vorläufig der Praxis an, solange die wissenschaftlichen Unterlagen ungenügend entwickelt worden sind. Man forsche jedoch weiter um letztere zu erhalten; denn sie sollen doch letzten Endes Einsicht bringen, um die graue Praxis richtig zu erfassen." H.-J. Orthmann.

Stöcklin, P., **Die Temperaturabhängigkeit der Rückprallelastizität kautschukelastischer Stoffe. II.** (Kautschuk **19**, 3, 1943.)

Um das Verhalten kautschukelastischer Stoffe im Gebiet tiefer Temperaturen beurteilen zu können, ist vor allem die Kenntnis der Einfriertemperatur, d. h. der Temperatur, bei der die Kautschukelastizität einfriert, von Bedeutung. Dieser Bereich läßt sich leicht nach 3 verschiedenen Verfahren: durch Bestimmung der Rückprallelastizität, des Ausdehnungskoeffizienten und des Verlustfaktors tg δ bestimmen. Sie ergeben alle die gleichen übereinstimmenden Werte. Ferner ist die Lage der Einfriertemperatur von der Beweglichkeit der Molekeln abhängig, denn je tiefer die Einfriertemperatur liegt, um so elastischer ist der Stoff bei Zimmertemperatur. Wie man sich überlegen kann, sinkt sie, wenn man die in der Kette vorhandenen, die Beweglichkeit herabsetzenden polaren Gruppen abschirmt, wie dies an der Reihe der verschiedenen Polyakrylsäureester oder der Butadien-Styrolmischpolymerisate zu sehen ist. In gleicher Weise wirkt die äußere Weichmachung, während die beweglichkeitsvermindernde Vernetzung durch Schwefel bei der Vulkanisation naturgemäß in entgegen-

gesetzter Richtung wirkt. Es zeigt sich aus diesen Ergebnissen, daß die Messung der Rückprallelastizität Aussagen über die chemische Natur eines Hochpolymeren zuläßt, da sie es ermöglicht, zwischen 2 zur Wahl gestellten Konfigurationen eine auf Grund der Meßergebnisse als wahrscheinlich heraus zu heben.
H.-J. Orthmann.

Ueberreiter, K.-Berlin, **Zur Temperaturabhängigkeit der Kautschukelastizität.** (Kautschuk **19**, 11, 1943.)

Das Verhalten kautschukelastischer Stoffe kann man sich dadurch erklären, daß man die einer von außen angreifende Kraft entgegen wirkende Gegenkraft in ihre 2 Komponenten aufteilt: die zwischen- und die innermolekularen Kräfte. Die innermolekularen Kräfte verbinden die einzelnen Molekeln zu langen Ketten, während die zwischenmolekularen Kräfte den van der Waalschen entsprechen. Erhitzt man eine Kautschukmolekel, so werden zunächst die einzelnen Kettenglieder angeregt, der Körper tritt in den festen Zustand, in den der „Flüssigkeit mit fixierter Struktur" über. Bei noch weiterer Temperaturerhöhung kann sich die Molekel in folgender Weise verhalten. Entweder ist der Kettengliederzusammenhalt so gering, daß er den starken Rotationskräften der einzelnen Molekel nicht gewachsen ist, die Molekel zerbricht, d. h. sie wird depolymerisiert. Ist der innere Zusammenhalt der Molekel der hohen Anregung gewachsen, so wird sie als Gesamtes beweglich. Von diesem Modell ausgehend, kann man sich ein Schaubild schaffen, das sämtliche plastischen und elastischen Eigenschaften in ihrer Temperaturabhängigkeit zu deuten gestattet. Ferner ist für das Entstehen der Elastizität das Vorhandensein einer ausreichenden Zahl von „Haftpunkten" Vorbedingung, denn es genügt nicht, daß sich die Molekel bewegt, sondern sie muß ja auch durch irgendeinen Mechanismus wieder in die alte Lage zurück gebracht werden. Hierzu dienen beim vulkanisierten Kautschuk die Schwefelbrücken. Bei dem nicht vulkanisierten übernehmen die gleiche Aufgabe die Punkte geringerer Energie. An diesen „kalten" Stellen haften die Molekeln aneinander, d. h. die Schwingungskräfte der einzelnen Kettenglieder reichen nicht aus, die van der Waalschen Kohäsionskräfte zu überwinden. Das Gebiet der Kautschukelastizität wird also durch folgende Bedingungen begrenzt: möglichst viele bewegliche Kettenglieder und nicht mehr Haftpunkte als zur Fixierung unbedingt notwendig ist. Da diese beiden Forderungen durch das Maxwellsche Gesetz gekoppelt sind, ist der Temperaturbereich der Kautschukelastizität eines jeden Hochpolymeren eindeutig festgelegt. H.-J. Orthmann.

Stern, H-J., **Verfahren der Kautschukregenerierung.** (IRI Transactions **17**, 258, 1942.)

Zunächst wird das Alkali- und Säureverfahren beschrieben und auf einige Sondermethoden eingegangen. So werden gemahlene Abfälle mit Öl weichgemacht und dann mit Hitze zusammengepreßt. Das Erzeugnis ist infolge seines hohen Ölgehaltes nur wenig alterungsbeständig. Im Bemelman-Verfahren wird der Kautschuk nur wenig zerteilt und mit überhitztem Wasserdampf auf rund 220° C erhitzt. Hierbei beginnen die Pflanzenfasern zu verkohlen, so daß der Cord in den Füllstoff Ruß umgewandelt wird, der gleich festigkeitsverbessernd wirkt.
H-J. Orthmann.

Palmer, H. F., und R. H. Crossley, **Auswahl und Verwendung von Regenerativkautschuk.** (IRI Transactions **17**, 261, 1942.)

Bei der Regenerativkautschukverwendung ist es im allgemeinen üblich, die Mischung dem vorgegebenen Regenerat anzupassen, da man bei dieser Methode um den Zwang zu einer großen Lagerhaltung passender Regenerate herumkommt. Gegen das Verfahren, das Regenerat der Mischung anzupassen, spricht vor allem, daß es kaum möglich ist, zwei vollkommen in ihren Eigenschaften übereinstimmende Regenerate herzustellen. Auch von wirtschaftlichen Erwägungen abgesehen, ist die Verwendung von zurückgewonnenem Kautschuk nur zu empfehlen, da er durch seine größere Plastizität ein gleichmäßigeres Strangpressen ermöglicht. H-J. Orthmann.

Curran, H. A., **Kriegsbedingte Austauschstoffe in Kautschukmischungen.** (IRI Transactions **17**, 292, 1942.)

Die Versorgung mit Beschleunigern und Antioxydationsmitteln ist durch die heimische chemische Industrie gewährleistet, während im Falle der Weichmacher und Haftfähigkeitserzeuger eine weitgehende Abhängigkeit von der USA.-Einfuhr vorhanden ist. Stearinsäure und Terpentin sind besonders knapp. Als Ersatz für das erstere wird Kakaofett empfohlen, doch da es leicht ranzig wird, ist seine Lagermöglichkeit beschränkt. Im Falle des Zinkoxydes und des Rußes ist England ebenfalls vollständig von der USA.-Einfuhr abhängig, während Baryte jetzt auch schon im Inlande in ausreichender Menge gefördert werden. Zum Schluß werden noch die Farbstoffe und Vulkanisationsmittel behandelt, die ebenfalls im Inlande in ausreichender Menge hergestellt werden können.
H-J. Orthmann.

Piper, G. H., **Verstärkung von Socken durch Latex.** (IRI Transactions **17**, 301, 1942.)

Wollsockenfüßlinge können durch Tränkung mit Latex widerstandsfähiger gestaltet werden. Bei Anwendung eines geeigneten Benetzungsmittels gelingt es, die Faser vollkommen mit Kautschuk zu überziehen, ohne daß die Gewebezwischenräume ausgefüllt werden und so die Luft und Feuchtigkeitsdurchlässigkeit herabgesetzt wird. Die Abreibprüfungen ergeben, daß ein auf diese Art und Weise behandeltes Gewebe eine rund dreimal größere Lebensdauer aufweist. Zum Schluß der Arbeit wird auf die Theorie der Imprägnierung der Wolle mit Latex bei verschiedenem p_H eingegangen und der Vorgang zu der sauren Wollfärbung in Analogie gesetzt.
H-J. Orthmann.

Mathews, E., **Kautschukgesichtsplastiken.** (IRI Transactions **17**, 315, 1942.)

Es wird kurz über die Erfahrungen berichtet, die mit Latex zur Herstellung von Nasen- und Ohrenplastiken gemacht worden sind. Gegenüber den sonst gebräuchlichen, zeichnen sie sich durch eine längere Lebensdauer, bessere Anpaßbarkeit und Wetterfestigkeit aus. In der Abbildung wird gezeigt, wie eine Kautschuknase ohne sichtbaren Übergang angebracht werden kann. H-J. Orthmann.

Hilton, F., **Analytische Methoden der Kautschukchemie, Teil V.** (IRI Transactions **17**, 319, 1942.)

Es wird äußerst ausführlich und unter Beigebung der Arbeitsmethoden über die Bestimmung des im Kautschuk vorhandenen Sauerstoffs berichtet. Er kann als Karbonyl-, Ester-, Karboxyl-, Epoxyd- und Hydroxylsauerstoff vorliegen. Einer beigegebenen Aufstellung gemäß besteht der Gesamtsauerstoffgehalt meist zu 1 Proz. aus Peroxyd-, 31 Proz. aus Hydroxyl-, 4 Proz. aus Karboxyl-, 18 Proz. aus Ester-, 4 Proz. aus Karbonyl- und 4 Proz. aus Epoxydsauerstoff. Die restlichen 40 Proz. bestehen aus nich

chemisch analysierbarem Sauerstoff, der wahrscheinlich in Äthergruppen festgelegt ist.
H-J. Orthmann.

Dawson, T. R., und J. R. Scott, **Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Regenerativkautschuk in Reifen- und Schuhmischungen.** (J. Rubber Res. **11**, 71, 1942.)

Zu Beginn wird die Literatur über den möglichen Ersatz des Rohkautschuks durch Regenerativkautschuk kritisch besprochen. Im Verlauf der Untersuchungen werden Reifen-, Luftschlauch- und Schuhmischungen immer größere Mengen von Regenerat zugesetzt und die Eigenschaftveränderungen festgestellt. So ergibt sich eine Zunahme der Vulkanisationsgeschwindigkeit, auch bei Zugegensein eines organischen Beschleunigers. Die Festigkeit und Widerstandsfähigkeit nimmt umgekehrt ab, und das Vulkanisat wird immer fester und steifer. Jedoch bei der Geerofenalterung ist die Menge des Zusatzes von keinerlei Einfluß auf die Alterungsgeschwindigkeit. Weiterhin werden die Unterschiede der mit Regenerativkautschuk verschiedener Verfahren erzeugten Mischvulkanisate und der Einfluß der Beschleunigertypen besprochen. H-J. Orthmann.

van Rossem, A., und G. van Nederveen, **Das System von Latex und kolloidem Ton. III.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 255, 1942.)

Es stellt sich in Übereinstimmung mit den Arbeiten anderer Autoren heraus, daß der Zusatz kolloider Tonerde zu Latex die Zerreißfestigkeit der Vulkanisate nicht erhöht; es steigt lediglich der Modul an. Aus diesem Grunde können die von van Rossem und Plaizier in den Proceed. Rubber Technology Conference (London 1938), S. 197, aufgestellten Behauptungen nicht aufrecht erhalten werden. Die Verschiedenheit der Ergebnisse mögen auf unzureichende Vulkanisation der während der ersten Arbeit untersuchten Proben zurückzuführen sein. Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich nebenbei heraus, daß kolloide Tonerde (Volclay kwiksol) dreimal so aktiv wie die normale ist (Argile Mac Namee). H.-J. Orthmann.

Dauvillier, A., **Die Harzderivate von Akrylaten.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 261, 1942.)

Es wird eine ausführliche Übersicht über die Geschichte, Herstellungsmethoden, Fabrikation und Anwendung der Akrylharze gegeben. Die Überschriften der einzelnen Unterabschnitte der Arbeit, die ein gutes Bild von der Vollständigkeit des behandelten Themas geben, sind folgende: Geschichtliches, Herstellung der Akrylsäure und ihrer Derivate, Herstellung der Methakrylsäure und ihrer Abkömmlinge, Polymerisation der Akrylester, Polymerisationsmechanismus und Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit, Mischpolymerisation und Verwendungsmöglichkeiten der Methakrylate. H.-J. Orthmann.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Vogel, F., **Polymerisationsgradbestimmungen an formalisierten Geweben.** (Zellwolle, Kunstseide, Seide **47**, 800, 1942.)

Wenn bei formalisierten Geweben ein niedrigerer Polymerisationsgrad gefunden wird, so ist dieses auf eine Depolymerisierung durch den verwandten Katalysator zurückzuführen. Formaldehyd hemmt diese Wirkung etwas. [Beim Ammoniumchlorid als Katalysator ist nach K. Richter (ebenda **47**, 635, 1942) die Depolymerisierung am geringsten.]
R. E. Lg.

Dillenius, H., **Über die Umsetzung von Zellulose mit Formaldehyd. II.** (Jentgens Kunstseide, Zellwolle **25**, 69, 1943.)

Der Faserzustand der Hydratzellulose ist von wesentlichem Einfluß auf die textilen Eigenschaften nach einer Formaldehydbehandlung. Die ohne Verstreckung gesponnenen Fasern sind für diese Nachbehandlung viel geeigneter als die gestreckt gesponnenen, weil sie höhere Knotenfestigkeit und höhere Trocken- und Naßfestigkeit ergeben. Verquellung in Alkali macht verstreckt gesponnene Fasern für die Formaldehydbehandlung geeigneter, während sie unverstreckt gesponnene nicht weiter verbessert. R. E. Lg.

Liesegang, R. E., **Die Bewegungen von Lösungen in Papier.** (Papierfabr., Wbl. Papierfabrikat. **1943**, 219.)

Da nach brieflichen Äußerungen eines ersten Hydrodynamikers und eines Physikochemikers die Begriffe Kapillarbewegung und Diffusion oft noch durcheinander geworfen werden, schien es an der Zeit, die grundsätzlichen und größtenteils gegensätzlichen Eigenschaften dieser beiden Bewegungsarten an einfachen Beispielen auseinander zu setzen. Bei der Schwimmprobe wird das Durchschlagen von Malachitgrünlösung durch geleimtes Papier befördert, wenn man das Papier vorher örtlich angefeuchtet hatte. Das erleichtert die Diffusion. Ungeleimtes Papier färbt sich beim kurzen Schwimmen auf Malachitgrünlösung an vorher angefeuchteten Stellen kaum an, wenn die trockne Umgebung schon tief grün gefärbt ist. Hier hemmt die Porenerfüllung mit Wasser das kapillare Eindringen. Und ähnliche Beispiele. Die Abriegelung eines Streifens von ungeleimtem Papier gegen den Wasseraufstieg durch einen Streifen des wasserlöslichen Rhodamin B, während ein Tropfen das Wasser und den Farbstoff im senkrecht hängenden Papier fast ungehemmt hochsteigen läßt, blieb noch ungeklärt. [Es sei hinzugefügt: Beim durchlaufenden Riegel wird zwar unten etwas gelöst und steigt im Riegel selbst etwas hoch. Dadurch verstopft es die Poren noch mehr und verhindert so das Wasservordringen. Dagegen steigt dieses Gelöste in der Nachbarschaft des Tropfens hoch und kann so die Poren nicht weiter verstopfen.] R. E. Lg.

Haller-Riehen/Schweiz, **Über Kotonisierung von Bastfasern.** (Melliand Textil-Ber. **24**, 6, 1943.)

Wie der Cassius-Goldpurpur nach einer aufeinanderfolgenden Behandlung der Bastfasern mit Zinnchlorür und verdünnter Goldchloridlösung lagert sich auch Braunstein bei der zuerst mit NaOH, dann mit Permanganat behandelten Faser in der pektinreichen Mittellamelle (der Umrandung der Faserwandungen, nicht aber in letzteren selbst) ab. Läßt man nun Hypochloritlösung folgen, so tritt Kotonisierung ein, d. h. die einzelnen Bastfasern lassen sich durch leichte mechanische Behandlung freilegen. Diese Dispergierung wird zurückgeführt auf den vom Mn (oder auch durch Fe oder Cu) katalytisch beförderten oxydativen Abbau der vorher zusammenhaltend wirkenden Mittellamelle. [Die Beförderung der Gasentwicklung wird nur erwähnt, nicht aber mit der Möglichkeit gerechnet, daß wenigstens ein Teil der dispergierenden Wirkung zurückzuführen sei auf eine mechanische Sprengwirkung des sich bildenden Gases. Ohne Oxydationsvorgänge kann eine solche kotonisierende Wirkung bei photographischen Papieren durch die CO_2-Entwicklung auftreten, wenn sie aus dem sodahaltigen Entwickler ohne Abspülen in ein stärker saures Fixierbad gebracht werden. Ref.]

Wird mit Cibaviolett B angefärbte Baumwolle einer „physikalischen Kondensation" unterworfen, indem man sie in Glyzerin auf über 100° C erhitzt, so aggregiert der Farbstoff zu Kristalliten, die dann im Lumen der Fasern zu finden sind. Bei Bast treten sie auch in der Mittellamelle auf. [Da eine Wanderung des Farbstoffs erwähnt wird, ist der Verdacht einer färberischen Artefaktbildung begründet. Das Auftreten von größeren Kriställchen im Lumen und an Oberflächen entspricht der Lateralsekretion in der Geologie: Das Kristallwachstum ist in den Hohlräumen weniger behindert. Haller erwähnt ähnliche Kristallbildungen im Lumen bei Färbungen mit Indigo und unlöslichen Azofarben. Behandelt man die oben erwähnten „kotonisierten" photographischen Papiere nach nur kurzer Abspülung mit $AgNO_3$, so findet Ag_2S-Bildung ebenfalls hauptsächlich in den Sprenglücken statt. Ref.] R. E. Lg.

Mecheels, O.-Rheydt, **Sieben Fragen über das Wesen der Imprägnierung.** (Melliand Textilber. **24**, 26, 1943.)

Von Gegnern der imprägnierten Bekleidungsstoffe wird noch immer angeführt, das Nichtdurchlassen der Regentropfen gelte auch für den Schweiß, dessen Durchlässigkeit aber erwünscht ist. Auf Grund von Versuchen mit hydrophileren Zellwollen, die mit einer aus Paraffin, Tierleim, Emulgator und essigsaurer Tonerde hergestellten Emulsion behandelt waren, wird erneut gezeigt, daß diese Ansicht irrig ist. Sie schafft eine poröse Imprägnierung, d. h. nur einzelne Stellen sind damit besetzt. Die dort vorhandene erhöhte Oberflächenspannung genügt, um Regen unter Erhaltung der Tropfenform aufstehen zu lassen. Verreibung bringt aber ein Einpressen. Beim Schweiß ist das Wasser disperser, großenteils sogar als Dampf vorhanden. Und für letzteren ist die erhöhte Oberflächenspannung des Gewebes kaum von Bedeutung. Eine neue Prüfanordnung nutzt die Verreibung von Regentropfen mit aus.

Bei ganz durchnäßtem imprägniertem Stoff ist anfangs keine raschere Verdunstung und keine Beförderung derselben durch den Wind vorhanden. Sind aber einmal durch teilweise Verdunstung Poren geöffnet, so erfolgt die Verdunstung bei ihm rascher. Auf die Dauer ist bei tiefer Außentemperatur die Abkühlung der Haut unter einer porösen hydrophoberen Kleidung geringer, weil weniger Wärme aufgebracht werden muß, um das Quellwasser herauszutreiben.

Dekatieren, d. h. Erhitzen des aufgewickelten Stoffes auf nicht mehr als 110° C bringt keine wesentliche Verdampfung des Paraffins. Die Hydrophobierung kann dadurch begünstigt werden.

R. E. Lg.

n) Wasser.

Schultze, K.-Hamburg, **Viskositätsmessungen an Abwässern.** (Arch. Hyg. Bakteriol. **129**, 250, 1943.)

Die täglich von Groß-Hamburg durch ein Rohrsystem von 900 km Länge an die Verregnungsflächen zu führende Abwassermenge beträgt täglich etwa eine halbe Million Kubikmeter. Bei den Berechnungen der hierfür erforderlichen Energie war auch die Viskosität der Abwässer in Rechnung zu setzen. Die einfachen Viskosimeterzahlen einer Probe genügen dazu durchaus nicht. Die Viskosität schwankt sehr nach den Entnahmearten. Der höchste Wert war 1,259 c P bei 20,83° C. Die Temperatur ist von Einfluß. Beginnen die Kolloide beim Altern zu flocken, so steigt die Viskosität. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Kelley, E. G., **Reaktionen von Farbstoffen mit Zellsubstanzen, IV. Quantitativer Vergleich des Gewebenukleins und der extrahierten Nukleoproteine.** (J. biol. Chem. **137**, 55, 1939.)

Seit E. Hammarsten (1928) hatten verschiedene Extraktionsarten so verschiedene Verhältnisse zwischen Nukleinsäure und Protein ergeben, daß es fraglich schien, ob überhaupt Beziehungen zwischen dem nativen Kernmaterial und dem extrahierten bestände. Statt der UV.-Untersuchung von Casparsson wird hier die Vereinigung mit basischen Farbstoffen als Prüfmittel benutzt. Danach soll man das Native und den Extrakt bei Anwendung geeigneter Extraktionsverfahren wirklich vergleichen können.

In verschiedenen Geweben ist das Verhältnis von Nukleinsäure zu Protein sehr verschieden. In einem Rattensarkom wurde 1:15,3 gefunden, in einem Rattenkarzinom 1:9,85, im Thymus der Ratte 1:5,9.

R. E. Lg.

Gresh, I., und T. Caspersson-Stockholm, **Gesamtprotein und organisches Jod im Kolloid und Zellen einzelner Follikel der Schilddrüse.** (Anatom. Record **78**, 303, 1940.)

Um Schrumpfungen und sonstige Veränderungen dieses Gewebes beim Fixieren zu vermeiden, wurde es in flüssiger Luft gefroren, im Vakuum bei —30° C getrocknet, in Paraffin eingebettet, geschnitten und dann das Paraffin entfernt. [Im Hinblick auf die Gefrierfleischtechnik ist es bemerkenswert, welche Hoffnungen hier auf die Erhaltung der ursprünglichen Struktur des Gewebes gesetzt werden. Ref.]

Zur Kennzeichnung der jodierten und der nichtjodierten Eiweiße dient die Absorption im Ultraviolett nach Caspersson. Es genügen dazu Quadrate von 0,5 μ Kantenlänge. Es wird mit der Möglichkeit gerechnet, daß ein enzymatischer Abbau des Schilddrüsenkolloids seinen Übertritt in die Blutbahn ermöglicht. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Rupprecht, H.-Berlin-Erkner, **Prüfstäbe aus Preßstoff und Preßformen zu ihrer Herstellung.** (Kunststoffe **32**, 371, 1942.)

Sie werden am zweckmäßigsten in einer mehrfachen Form mit getrennten Füllraum hergestellt, wobei die Füllraumkammer möglichst hoch und als von dem Unterstempel trennbares Formenstück ausgebildet werden soll. Die Kanten der Stempel können zum besseren Auswerfen leicht abgerundet sein. Die Form wird durch einen Thermostaten geheizt. Die rechteckige Querschnittsform der Probe ist am besten beizubehalten, da sie im Gegensatz zur Trapezform mehr Prüfmöglichkeiten zuläßt. Ferner empfiehlt es sich, an den Seiten Maßlinien mit einzupressen, da sich so die Schwindung leicht ermitteln läßt. H.-J. Orthmann.

Schmidle, A.-Berlin, **Der Wert von Versteifungen an Kunstharzpreßteilen.** (Kunststoffe **32**, 374, 1942.)

An Hand von aus der Praxis gewählten Beispielen wird gezeigt, wie Versteifungen am besten zu gestalten sind, und die beiden Begriffe Verstärkung und Versteifung werden klar definiert und voneinander geschieden. H.-J. Orthmann.

Beckh, R.-Hamburg, **Spanabhebende Bearbeitung von Plexiglas.** (Kunststoffe **32**, 375, 1942.)

Da Plexiglas laut Anordnung des Reichsbeauftragten für Stahl und Eisen nicht mit Schnellstahl

bearbeitet werden darf, wurden einige Plexiglasspezialbohrer entwickelt und an Hand von 2 Abbildungen ausführlich beschrieben.
H.-J. Orthmann.

Achilles, O., und E. Römer-Berlin, **Leistungssteigerung in Kunstharzpressereien.** (Kunststoffe **33**, 1, 1943.)

Eine Leistungssteigerung der Kunstharzpressen läßt sich dadurch erzielen, daß stets auf die Einhaltung der günstigsten Arbeitsmöglichkeiten, wie Vorwärmung, Temperaturkonstanz, ausreichende Druck- und optimale Härtezeit geachtet wird. Der Arbeitsprozeß wurde bei 12 verschiedenen Firmen auf diese Punkte hin untersucht, und es stellte sich heraus, daß auf diese Weise eine Leistungssteigerung um rund 65 Proz., in einzelnen Fällen sogar um 165 Proz. zu erzielen war. H.-J. Orthmann.

Brandenburger, K.-Ilmenau, **Energieersparnis in Kunstharzpressereien.** (Kunststoffe **33**, 15, 1943.)

Es wird kurz beschrieben, wie durch Anwendung von Wärmeschutzplatten und sorgfältiger Temperaturregelung die Preßformen gegen Wärmeverlust geschützt und dadurch ein sauberes Arbeiten und gleichzeitige Energieersparnis möglich ist.
H.-J. Orthmann.

Lepsius, R.-Berlin, **Chemische Grundlagen der Kunststofftechnik.** (Kunststoffe **33**, 4, 1943.)

Es wird eine ausführliche Übersicht über die chemischen Grundlagen der Kunststoffe gegeben. Ausgehend von den einzelnen Molekeln werden die verschiedenen Werte zur Herstellung der Polymeren aufgezeigt und ihre Konstitution an Hand von Formelbildern erklärt. In der Reihenfolge der Aufzählung werden besprochen: Zellulosekunststoffe, Phenoplaste, Polyamide, Phthalharze, Polyvinyle, Butadiene und Polysulfide. H.-J. Orthmann.

Nitsche, R.-Berlin, **Öl- und Wasseraufnahme von Hartgewebelagerbuchsen.** (Kunststoffe **33**, 11, 1943.)

Es zeigt sich, daß die durch Wasser und Öl bewirkten Gewichts- und Maßänderungen bei Zellwollhartgeweben dreimal so groß sein können wie bei den bisher üblichen Baumwollhartgeweben. Bei nur gewickelten Buchsen ist das Verhalten mehr vom Harzgehalt als vom Verdichtungsgrad abhängig, ganz im Gegensatz zu gewickelten und nachgepreßten. Ein Vorbehandeln in 100° heißem Öl hat nur eine vorübergehende Eigenschaftsverbesserung zur Folge. Im übrigen ist zu beachten, daß Kurzzeitprüfverfahren bei Raumtemperatur zur Charakterisierung nicht ausreichen. Die Kurzzeitprüfverfahren nach Röhrs und Morhard (bei hohen Drucken und Temperaturen) ergeben mit der Praxis übereinstimmende Ergebnisse. Bei der Bewertung solcher, auf diese Weise gewonnenen Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß bei der Prüfung die Buchsen ständig dem Öl bzw. dem Wasser ausgesetzt sind, während in der Praxis ständig Betriebspausen vorhanden sind.
H.-J. Orthmann.

Sirot, A.-Bitterfeld, **Die Technik der Vinidurauskleidung.** (Kunststoffe **33**, 33, 1943.)

Behälter aus Holz oder Beton lassen sich gut mit Vinidurfolien auskleiden. Sie ist sehr dauerhaft, wenn die Betriebstemperatur auf die Dauer 50° nicht überschreitet. Es wird nun sehr ausführlich das Auskleideverfahren für hölzerne und eiserne Behälter und Rohre beschrieben. H.-J. Orthmann.

Ehlers, G.-Berlin, **Gestaltung von Spritzgußteilen.** (Kunststoffe **33**, 40, 1943.)

Die bei der Herstellung von Spritzgußteilen bisher gemachten Erfahrungen sind in den VDI-Richtlinien 2006 zusammen gefaßt worden. In einem kurzen Auszug werden die für den Hersteller wichtigsten Punkte kurz erläutert. H.-J. Orthmann.

Gastrow, H.-Zerbst, **Spritzgußformen für Teile mit Rohrauswerfern.** (Kunststoffe **33**, 43, 1943.)

In Fortsetzung der Artikelreihe (Kunststoffe **32**, 339, 1942) wird in dieser Folge an Hand von Zeichnungen und Photographien der Bau von Spritzgußformen mit Rohrauswerfern beschrieben, wobei eine Puderdose als Beispiel dient. H.-J. Orthmann.

Brandenburger, K.-Ilmenau, **Spritzpreßformen zur Herstellung langer Hülsen.** (Kunststoffe **33**, 54, 1943.)

An Hand von Zeichnungen wird die Entwicklung von Spritzpreßformen für lange Hülsen, wie sie z. B. für Füllhalter gebraucht werden, dargestellt. Zu Beginn verwandte man einfache Preßformen. Da hier jedoch der Stempel beim Pressen der Masse manchmal seitlich auswich, erhielt man eine ungleichmäßige Wandstärke. Beim Spritzpressen kann dies nicht eintreten. Hier hat sich die Mehrfachform mit ungeteilter Füllkammer am besten bewährt, deren Bau durch eine Zeichnung erklärt wird.
H.-J. Orthmann.

Meisinger, O.-Berlin, **Zur günstigsten Elementezahl von Mehrfachformen.** (Kunststoffe **33**, 47, 1943.)

In einer früheren Arbeit (Kunststoffe **30**, 200, 1940) wurden Formeln entwickelt, die eine leichte Berechnung der wirtschaftlichen Formenzahl ermöglichen. Damals wurde nebenbei erwähnt, daß man von einer hohen Elementezahl abgekommen sei. In der jetzigen Arbeit werden die wesentlichsten Gründe hierfür untersucht und ihre Richtigkeit an Hand eines Beispieles aus der Praxis bewiesen.
H.-J. Orthmann.

Wick, G., und K. Kainz-Bitterfeld, **Das niederpolymere Vinylchlorid und seine Anwendung.** (Kunststoffe **33**, 55, 1943.)

Nach einer kurzen Beschreibung der wesentlichsten Eigenschaften niedermolekularen Polyvinylchlorides wird eine neuartige Anwendung, zum Überziehen von Metalloberflächen, näher beschrieben. Der zu schützende Metallteil wird zunächst ins Vakuum gebracht, damit sämtliches Gas aus den Poren entweicht, und dann in den gelösten Lack eingetaucht, und zwar besteht das Lösungsmittel aus 2 Anteilen, einem leicht- und einem schwer löslichen. Der leicht flüchtige Anteil verdampft nach mehrstündigem Stehen an der Luft, während der hochsiedende erst durch Trocknen bei erhöhter Temperatur beseitigt wird. So wird ein Oberflächenfilm erzielt, der auch sämtliche Poren ausfüllt und so sehr dauerhaft ist. Aus diesem Grunde sind die so behandelten Teile vor allem äußerst witterungsbeständig. H.-J. Orthmann.

Niesen, H.-Berlin, **Zur Prüfung von Lackdrähten auf Härte und mechanische Widerstandsfähigkeit der Isolierschichten.** (Kunststofftechn. Kunststoffanw. **12**, 255, 1942.)

Zur Ermittelung der Schabfestigkeit läuft der Draht auf einer drehbaren Rolle unter der Schneide einer belastbaren Rasierklinge her. Da ein Pol des Stromkreises an den Draht, der andere an die Klinge angeschlossen ist, wird bei einer Verletzung der Oberflächenschicht sofort der Stromkreis geschlossen und ein Klingelzeichen zeigt das Ende des Versuches an. Zur Bestimmung der Ruckdehnung wird der Draht durch eine Elektrolytlösung gespannt und mit einem Ende auf einer Trommel aufgewickelt. Mittels eines Pendelhammers werden Schläge gegen einen mit der Trommel fest verbundenen Hebel geführt und dadurch der Draht ruckartigen Belastungen

unterworfen. Reißt hierbei die Oberfläche, so steigt der Wert der vom Draht in die Lösung fließenden Stromstärke plötzlich an. Zur Bestimmung der Härte der Lackschicht, wird das von Wolff und Pohlen angegebene Prüfverfahren verwandt. Da diese Arbeitsweise jedoch etwas langwierig ist, wird ein Schnellprüfverfahren unter Benutzung verschieden harter Bleistifte als Prüfkörper angegeben.
H.-J. Orthmann.

Schwittman, A.-Bonn, **Über Fließeigenschaften bei Kunstharzpreßmassen.** (Kunststofftechn. Kunststoffanw. **12**, 262, 1942.)

Auf Grund der Arbeit von K. Mehdorn (Kunststofftechnik und -anwendung **12**, 92, 1942), in der er auch die von Schwittmann ermittelten Preßdruck-Zeitkurven bespricht, wird gezeigt, daß diese Kurven nicht die Aufgabe haben, Messungen des Fließvermögens zu ersetzen, sondern nur dem Praktiker darüber Auskunft geben sollen, welche Beanspruchung er seiner Form zumuten kann. Aus diesem Grund sind auch die Messungen bei verschiedenen Drucken nicht zu entbehren. H.-J. Orthmann.

Mehdorn, K.-Essen, **Verarbeitungseigenschaften härtbarer Kunstharzpreßmessungen.** (Kunststofftechn. Kunststoffanw. **12**, 263, 1942.)

Das Fließvermögen von Kunststoffen darf keinesfalls als Fluidität bezeichnet werden, da dies nach Landolt-Björnstein der Kehrwert der Viskosität und daher von der Zeit unabhängig ist. Das Fließvermögen der Kunstharze ist jedoch von Härtezeit und -druck abhängig. Aus diesem Grunde ist der von Röhrs vorgeschlagene Name: „Fließverhalten" vorzuziehen. An Hand von Dimensionsgleichungen wird gezeigt, daß der Preßdruck als Maß der Zähigkeit einer Substanz dienen kann und man aus diesen Zähigkeits-Zeitkurven gut das plastische Verhalten herauslesen kann. Ferner wird noch diskutiert, ob die Untersuchung bei verschiedenen Drucken notwendig ist und klar gestellt, daß Schwittmann einem Mißverständnis zum Opfer gefallen ist. Da bei der als Preßform benutzte Becher infolge seiner Form die Aushärtung an den einzelnen Stellen verschieden schnell vonstatten geht, sind mehr oder weniger starke Verzerrungen der ursprünglichen Kurve zu erwarten und zu beobachten.
H.-J. Orthmann.

Jirgensons, B.-Riga, **Neue Methoden der Molekulargewichtsbestimmung von makromolekularen Stoffen.** (Kunststofftechn. Kunststoffanw. **12**, 279, 1942.) — 39 Literaturstellen.

Es wird eine ausführliche Übersicht über die gebräuchlichsten Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen gegeben. Die genauesten Werte erhält man mit der Ultrazentrifuge. Mit ihrer Hilfe lassen sich sogar Maßanalysen von Gemischen durchführen. Die osmotischen Methoden, auf dem van't Hoffschen Gesetz basierend, benötigen einen weit geringeren apparativen Aufwand. Sie liefern im Bereich $M = 10^4$—10^5 ebenfalls gute Ergebnisse. Die von Staudinger entwickelten viskosimetrischen Methoden ergeben schnell Resultate, doch ist dieses Verfahren nur auf Fadenmolekeln anwendbar. Das neueste Verfahren ist das der Fällungstitration nach G. V. Schulz, das besonders für polymerhomologe Reihen gute Ergebnisse liefert und im Bereich $M = 10^3$—10^5 anwendbar ist. Gegenüber der Viskositätsmethode hat sie den Vorteil, daß sie sowohl auf Faden als auch auf kugelförmige Molekeln anwendbar ist, wie dies am Beispiel der Verfolgung des Abbaus von Stärke und Kasein gezeigt wird.
H.-J. Orthmann.

Schwittmann, A.-Bonn, **Zur Bestimmung der Stoßfestigkeit.** (Kunststofftechn. Kunststoffanw. **12**, 286, 1942.)

Bei der Prüfung der Kunstharze auf ihre Festigkeitseigenschaften ist vor allem die Bestimmung der Stoßfestigkeit von Bedeutung. Es werden kurz die verschiedenen Verfahren beschrieben und ausführlich auf die von Charpy, Izod und Zebrowsky entwickelten eingegangen. Die am Prüfstab gewonnenen Ergebnisse stimmen mit denen der Preßlinge nicht immer überein, wie das am Beispiel eines Stabes des Types S und T gezeigt wird. So ergibt der Normstab eine Schlagbiegefestigkeit 9,7 bzw. 8,7, während die an einem Becher als Probekörper gemessenen Werte 2,8 und 8,1 betragen. Aus diesen Messungen geht also hervor, daß Prüfabmessungen nicht in der Lage sind, Aussagen über die Festigkeit des gepreßten Körpers zu machen, sondern man den fertigen Körper einer erneuten Prüfung unterziehen muß, um genaue Werte zu erhalten. H.-J. Orthmann.

Güttner, R.-Porz/Rhein, **Preßstoffgleitlager in Entwurf und Ausführung. II.** (Kunststofftechn. Kunststoffanw. **12**, 303, 1942.)

In Fortsetzung des 1. Teiles (Kunststofftechn. Kunststoffanw. **12**, 43, 1942) werden die verschiedenen Möglichkeiten, den Werkstoff in das Lager einzuarbeiten, besprochen. So können die Harzteile sowohl als ganzer Block als auch in einzelnen Segmenten eingesetzt werden, und zur Schmierungserleichterung graphitiert man die Oberflächen, so daß die Lager keiner weiteren Wartung bedürfen. Zur besseren Wärmeableitung kann man das Harz mit kühlwasserdurchflossenen Kanülen versehen oder bis zur Lauffläche reichende Metallsegmente einarbeiten. Zur Wirkung des Lagers ist es gleichgültig, ob die Metallwelle in einem Harzlager oder eine „Harzwelle" in einem Metallager läuft. Zur Herstellung einer „Harzwelle" umwickelt man die Welle mit harzgetränkten Gewebestreifen und polymerisiert das Harz anschließend an die Umwicklung. Dieses Verfahren ist dem des Verkeilens von Harzsegmenten auf der Welle vorzuziehen, da diese Befestigung auf die Dauer nicht die gleiche mechanische Festigkeit zeigt.
H.-J. Orthmann.

Weprek, B.-Preßburg, **Die Anwendung von Schieber und Schwenkwerkzeugen.** (Kunststofftechn. Kunststoffanw. **12**, 308, 1942.)

Bei der Herstellung großer Serien ist es in der Kunstharzindustrie üblich, mit Doppelformen zu arbeiten, um die Zeit des Pressers auszufüllen, während der die eine Form in der Presse härtet. Da diese Formen meist sehr schwer sind, empfiehlt es sich, zur Kraftersparnis sie als Schieber auszugestalten. Auf diese Weise wird auch das jedesmalige neue Einpassen der Form bei herausnehmbaren Formen vermieden, bei dem die Formkanten meist beschädigt werden. Die zweckmäßigste Gestaltung dieser Vorrichtung wird für jede Art der gebräuchlichsten Preßformen beschrieben und an Hand technischer Zeichnung erläutert. H.-J. Orthmann.

Wallraff, A.-Köln, **Kunststoffe und andere synthetische Isolierstoffe in der Hochspannungskabeltechnik.** (Kunststofftechn. Kunststoffanw. **13**, 1, 1943.)

Es werden zunächst die Anforderungen geschildert, die an die klassischen Kabelisolierstoffe gestellt werden und daran anschließend die Eigenschaften der gebräuchlichsten Kunststoffe diskutiert. Zum Austausch für die Kabeltränkmittel eignen sich vor allen die chlorierten Kohlenwasserstoffe und Diphenyle, da sie bei hoher Alterungsbeständigkeit eine ausreichende Zähigkeit aufweisen. Aus der Gruppe der

Kunststoffe sind die folgenden bisher zum Einsatz gelangt. Das Polyvinylchlorid eignet sich infolge seiner geringen DK nur für die Niederspannungstechnik, doch hier hat es eine ausgedehnte Anwendung gefunden. Die Polyvinyläther sind vor allen gute Ölverlängerungsmittel. Sie geben der Tränkmasse eine bessere Alterungsbeständigkeit und elektrische Eigenschaften als ein Naturharzzusatz. Der weitgehenden Anwendung von Polystyrol steht im Wege, daß es beim Polymerisieren schwindet und dadurch Spannungen erhält. Auch wird es bei der Polymerisation hart, so daß ein so isoliertes Kabel sich nur schwer verlegen läßt. Bei Kabelendverschlüssen spielt dies jedoch keine Rolle, so daß es hierzu weitgehend verwandt wird. Polyisobutylen zeigt neben einer guten Alterungsbeständigkeit eine hohe Viskosität und gute Verträglichkeit mit Paraffin und Bitumen, so daß es auch als Füll- und Vergußmittel verwandt werden kann. H.-J. Orthmann.

Hesselbarth, H., und A. Smekal, **Mechanische Festigkeitseigenschaften von Kunststoffen.** (Kunststofftechn. Kunststoffanw. **13**, 33, 1943.)

Wie zu erwarten, ist ein Zusammenhang zwischen dem chemischen Aufbau von Kunststoffen und ihrer Zerreißfestigkeit nicht vorhanden. Dieser würde sich nur in der molekularen Festigkeit äußern, während die technische Festigkeit zu sehr von der bei der Probenherstellung sich ergebenden Struktur abhängt, wie dies an den untersuchten Trolitul- und Styrolflex-Formstäben zu sehen ist. Im Zugversuch bilden sich an den 6 mm starken Stäben bereits von der halben Zerreißlast an innere Brüche, die die Ausbildung des endgültigen Bruches merklich beeinflussen und die auf räumliche Spannungen zurückzuführen sind. Die an den Formstäben sich bis in die Tiefe von etwa 2 mm erstreckenden Oberflächenrisse sind auf das Vorhandensein einer dünnen zugspannungshaltigen Oberflächenschicht zurückzuführen. Die zahlreichen Abbildungen zeigen die Ausbildung der verschiedenen Risse und Brucharten.

H.-J. Orthmann.

Hauck, K.-H.-Berlin, **Zur Kinetik der Polymerisationsreaktionen.** (Kunststofftechn. Kunststoffanw. **13**, 39, 1943.) — 42 Literaturstellen.

Es wird eine ausführliche Übersicht der wichtigsten Arbeiten über den Mechanismus und die Kinetik der Polymerisationsreaktionen gegeben. So werden die chemischen Vorgänge bei der Polymerisation, die Kinetik der Kettenstart-, -wachstum- und -abbruchreaktionen besprochen und der Einfluß von Verzögerern und Beschleunigerzusätzen behandelt. Auf die Vorteile der neu entwickelten Emulsionspolymerisation gegenüber der Blockpolymerisation wird hingewiesen und zum Schluß die verschiedenen noch zu klärenden Fragen aufgezeigt, die heute eine einheitliche theoretische Behandlung dieses ganzen Sachgebietes noch unmöglich machen. H.-J. Orthmann.

Bücherbesprechungen.

Lehrbuch der chemischen Physik. Von A. Eucken. 2., vollkommen neubearbeitete Auflage. II. Band, I. Teilband, mit 65 Figuren. VIII, 524 Seiten. Format Gr.-8°. (Leipzig 1943, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler K.G.) Preis geb. RM 29.—.

Während der 1. Band des Werkes (1938 erschienen) die korpuskularen Bausteine der Materie behandelte, ist der 2. Band den Makrozuständen der Materie gewidmet. Dessen 1. Teilband, der hier vorliegt, in Gemeinschaft mit Kl. Schäfer verfaßt, bringt im allgemeinen Teil die Grundzüge der Thermodynamik (85 Seiten), die statistische (81 Seiten) und kinetische Theorie der Materie (45 Seiten). Damit sind die Grundlagen gegeben, um im speziellen Teil die thermischen und kalorischen Eigenschaften (93 Seiten), die kinetischen Erscheinungen physikalischer Natur (91 Seiten) und die chemische Reaktionsgeschwindigkeit der Gase (129 Seiten) zu behandeln. Ein Vergleich mit der 1. Auflage (von 1930) zeigt, daß die physikalischen Fundamente jetzt weit gründlicher behandelt werden als damals, so daß die gesamte Darstellung einen ausgesprochen physikalischen Charakter angenommen hat. Die beiden großen, aus einheitlicher Wurzel entsprungenen Werke Euckens, der „Grundriß der Physikalischen Chemie" und das „Lehrbuch der Chemischen Physik" haben sich also divergent entwickelt, und die seinerzeit vorgenommene Spaltung ist jetzt stärker begründet. Der Physikochemiker findet in diesem Lehrbuch das meiste, was er an theoretischer Physik benötigt, und zwar in einer Auswahl und Form der Darstellung, die es für ihn beträchtlich über alle Lehrbücher der theoretischen Physik erhebt. Manche Dinge sind hier behandelt, die bisher in Lehrbüchern überhaupt noch nicht zu finden waren. Allenthalben ist eine Verständlichkeit und „Lebensnähe" erreicht, die bei so schwieriger Materie nicht zu überbieten ist.

Dieses im 5. Kriegsjahr erschienene Werk bedeutet eine großartige Bereicherung des deutschen wissenschaftlichen Schrifttums, ein festes Fundament physikalisch-chemischer Forschung und Ausbildung, und damit eine Waffe im europäischen Selbstbehauptungskampf. Möchte es gelingen, bald den 2. Teilband folgen zu lassen.

H. Ulich (Karlsruhe).

Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium, mit besonderer Berücksichtigung der chromatographischen Adsorptionsanalyse (Tswett-Analyse). Von Gerhard Hesse. (Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften.) 8°. 152 Seiten, mit 4 Tafeln. (Berlin 1943, de Gruyter.) Preis brosch. RM 8.—.

Das Bändchen behebt den Mangel an einer zusammenfassenden Darstellung aller bisher zu analytischen und präparativen Zwecken erprobten Adsorptionsmethoden. Ein durch eigene Arbeiten mit dem Gebiet bestens vertrauter Fachmann hat hier die Fülle des verstreuten Materials begriffskritisch durchgearbeitet und übersichtlich geordnet; die etwa 350 Zitate werden dem für ein spezielles Problem interessierten Leser ein wertvoller Wegweiser sein. Trotzdem liegt das Hauptgewicht auf einer klaren Darstellung der experimentellen Methodik, ihrer Vorzüge, ihrer Fehlermöglichkeiten und auch ihrer Nachteile, so daß sich das Büchlein in vielen Fällen zur direkten Anleitung bei entsprechenden Arbeiten eignet. Dies gilt insbesondere für das Gebiet der Adsorption aus Lösungen bei der Tswettschen Analyse (organische und anorganische Chromatographie) und den ihr nachgebildeten präparativen Verfahren. Hier wird eine große Zahl von Beispielen, von denen sich viele zur Übung und zur Demonstration eignen, bis ins einzelne durchgesprochen. Theoretische Gesichtspunkte werden nur so weit berücksichtigt, wie sie zur Systematik beitragen können; so gewinnt z. B. die Darstellung durch die konsequent durchgeführte Unterscheidung zwischen echter (Additions-)Adsorption und Austausch-(Ionen-)Adsorption wesentlich an Klarheit und Übersichtlichkeit.

Diesem Hauptteil gegenüber treten die beiden Kapitel gasanalytische Methoden und Zerschäumungsanalyse ihrem derzeitigen Entwicklungsstand entsprechend etwas in den Hintergrund und erhalten, obwohl auch hier die bisher erprobten Verfahren an einer Reihe von Beispielen besprochen werden, mehr den Charakter von Ausblicken in die Zukunft. Bei den gasanalytischen Methoden dürfte übrigens die Begriffsbildung des Verfassers nicht an allen Stellen eine kritische Beurteilung befriedigen.

Technologische Angaben über die verschiedenen Adsorbenzien sowie Abbildungen und Tafeln ergänzen die Darstellung, die allen auf dem Gebiet der Adsorptionstrennung Arbeitenden ein nützliches Hilfsmittel werden dürfte. E. Wicke (Göttingen).

Technik der neuzeitlichen Lackherstellung. Ein chemisch-technologisches Hand- und Lehrbuch für alle Kreise, die mit Lacken und Anstrichstoffen zu tun haben. Unter Berücksichtigung wirtschaftsgeographischer Verhältnisse für die Praxis bearbeitet und theoretisch erläutert von Studienrat Erich Stock-Krefeld. XII, 1004 Seiten, mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen. (Stuttgart 1942, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis geb. RM 47.—.

Verf. beschreibt auf breitester Basis alle mit der Herstellung und Verarbeitung der Lacke zusammenhängenden Grundtatsachen sowie Verfahren und schildert auch eingehend die Rohstoffbasis, wobei er mit besonderer Liebe Ausführungen über die Gewinnung natürlicher Lackrohstoffe und Öle macht. So enthält das Buch wohl eigentlich alles, was den Lackfachmann interessiert; denn auch der Lösungs- und Verdünnungsmittel ist gedacht, und den verschiedenen Ölen sind 250 Seiten des Buches gewidmet. Das Buch besteht aus zwei Teilen, von denen der erste sich mit den Rohstoffen beschäftigt, während der zweite die Herstellung der Lacke behandelt.

Der Abschnitt über die künstlichen Harze ist besonders in seinem mehr einführenden Teil recht unklar geschrieben, und Ref. kann nicht glauben, daß ein Unkundiger aus den Schilderungen etwas erlernen kann. — Es entbehrt jeglicher Begründung, die Polystyrole als echte Harze zu bezeichnen und die Polyakrylsäuren nicht, diese vielmehr zu den „Leimstoffen" zu rechnen. „Harz" und „Leimstoff" ist überhaupt keine Gegenüberstellung (S. 152—153). — A-Polymerisation bedeutet Additionspolymerisation und C-Polymerisation Kondensationspolymerisation. Es dürfte wohl einleuchtend sein, daß C-Polymerisation nicht einfach gleich Kondensation gesetzt werden darf (S. 154). — Als Beispiele für nicht härtende Harze werden u. a. auch die Phenol- und Kresol-Formaldehydharze aufgeführt. Das aber trifft doch wohl nur für Harze aus bifunktionellen Phenolen und Formaldehyd zu, also für die p-Kresol-Formaldehydharze, die indessen vom VF. zu den nicht härtenden Thermoplasten mit Kettenmolekülen gezählt werden. Nun werden aber im übrigen für die Phenolharze vom Verf. Kugelmoleküle unterstellt, was zu Unklarheiten führen muß, da ja auch die Kresol-Formaldehydharze bifunktionellen Typs — obwohl aller Voraussicht aus Kettenmolekülen bestehend — alle Merkmale von Sphärokolloiden zeigen und dementsprechend praktisch kugelförmige Moleküle enthalten müssen. So wird mit Begriffen gearbeitet, die die Sache nicht treffen; und es ist wahrhaft nicht so einfach, eine Einteilung der verschiedenen Harze nach ihren Eigenschaften, ihrem chemischen Verhalten, ihrem inneren Aufbau u. dgl. vorzunehmen (S. 154). — „Der Bildung der Kunstharze liegt genau wie der der Naturharze eine Molekülvergrößerung zugrunde ..." schreibt der Verf. auf S. 150. Hierzu möchte Ref. sich die Bemerkung erlauben: Alles, was hochmolekular ist, braucht nicht ein Harz zu sein und alles, was ein Harz ist, braucht nicht hochmolekular zu sein. Zur Erklärung dessen, was ein Harz ist, muß man von ganz anderen, mehr physikalisch-chemischen Gesichtspunkten ausgehen und den Glaszustand näher betrachten. — Auf S. 186 ist die Formel für Inden, auf S. 195 die für das Mischpolymerisat aus Vinylchlorid und Vinylazetat falsch geschrieben.

Trotz der angeführten Mängel wird das Buch aber seinen Zweck erfüllen. W. Scheele (Celle).

Kolloidbildung durch Sättigen aller Affinitätseinheiten. Von Julius Gnezda. 25 Seiten. (Zagreb 1943, Univ.-Druckerei.) (Ohne Preisangabe.)

Beschreibung einer Reihe von Versuchen, bei welchen durch Mischung von gelösten anorganischen oder organischen Stoffen kolloid verteiltbleibende Stoffe entstanden. Sie sollen die Hypothese stützen, daß der Wasserstoff dreiwertig, der Sauerstoff sechswertig ist. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Justus von Liebig. Die Lebensgeschichte eines Chemikers. Von Richard Blunck. 319 Seiten, mit 7 Tafeln. (Berlin 1943, W. Limpert-Verlag.) Geb. RM 7.80.

Auch zur Geschichte der Kolloidlehre ein sehr lesenswerter Beitrag. Der alle Angreifende verfeindet sich schließlich auch mit Berzelius, weil er von dessen Katalyse nichts wissen will. Pasteurs Kleinlebewesen paßten dem chemisch Eingestellten nicht. Die Versuche mit dem „Patentdünger" schlugen zuerst fehl und ruhten 15 Jahre lang. Liebig hatte geglaubt, er müsse die Alkalien unlöslich machen, weil sie der Regen sonst entführe. Aber später fand er: „An der äußersten Krume der Erde soll sich unter dem Einfluß der Sonne das organische Leben entwickeln. So verlieh denn der große Baumeister den Trümmern der Krume das Vermögen, alle diejenigen Elemente, welche zur Ernährung der Pflanzen dienen, anzuziehen und festzuhalten, wie der Magnet das Eisen anzieht und festhält, so daß kein Teilchen davon verloren geht." Er fügt hinzu, daß man sich davon durch den einfachsten Versuch überzeugen kann. „Der Boden enthält diese Stoffe in unlöslicher, aber in einem für die Aufnahme durch die Wurzeln geeigneten Zustand."

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Physiologisches Praktikum. Teil I: Physiologisch-Chemisches Praktikum. Von Geh. Rat Prof. Dr. Emil Abderhalden. **6.**, ergänzte Auflage. 8°. VII/90 Seiten, mit 70 Abbildungen. (Dresden 1943, Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 3.—.

Gegenüber der 5. Auflage ist die vorliegende um zwei Versuche — biologischen Nachweis von Vitamin B_1 und Darstellung von Glutaminsäure — erweitert. Anlage und Charakter der Kursanleitung für Studierende der Medizin blieben unverändert (siehe Kolloid-Zeitschr. **99**, 230, 1942).

Strack (Leipzig).

Verantwortlicher Schriftleiter in Vertretung: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. — Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32. Fernruf: Dresden 31 001. — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Januar 1944

Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Anmeldungen

Durch A. Lottermoser und H. Erbring:

Kappelmeier, C. P. A. Dr., Oegstgeest/Holland, Charlotte de Bourbonlaan 15.

Meyer, Karl A. G. Dr. Dipl.-Chemiker, Husum/Nordsee, Zingel 11.

Tagesnachrichten

Berlin. Prof. Dr. M. v. Laue, Ordinarius für theoretische Physik an der Universität Berlin, wurde auf seinen Antrag von den amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Freiburg i. Br. Dr. M. Helbig, emer. pl. a. o. Professor für Bodenkunde und Agrikulturchemie und Direktor des Instituts für Bodenkunde der Universität Freiburg i. Br., beging am 19. November seinen 75. Geburtstag.

Hannover. Prof. Dr., Dr.-Ing. e. h., Dr. techn. e. h. W. Biltz, emer. Prof. und Leiter des Instituts für anorganische Chemie der Techn. Hochschule Hannover, Honorarprofessor an der Universität Göttingen, ist am 13. November im Alter von 66 Jahren gestorben.

Jena. Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr. rer. pol. h. c., Dr.-Ing. e. h. Rudolf Straubel, Geschäftsleiter i. R. der Firma Carl Zeiss, Jena, verstarb am 2. Dezember 1943 im Alter von fast 80 Jahren. Die Kolloid-Zeitschrift verliert mit ihm einen wertvollen

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Mitarbeiter, der ihr erst kürzlich einen wesentlichen Teil seiner Lebensarbeit zur Veröffentlichung zur Verfügung gestellt hatte.

Doz. Dr. H. Wojahn, Jena, wurde zum apl. Professor für Pharmazeutische Chemie ernannt.

Leipzig. Prof. Dr. med. K. Thomas, Direktor des Physiologisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig, Mitherausgeber von Hoppe-Seylers Zeitschrift für Physiologische Chemie, feierte am 28. November seinen 60. Geburtstag.

Linz. Dipl.-Ing. E. Fietz wurde beauftragt, die Baustoffkunde in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Marburg/Lahn. Doz. Dr. phil. habil. G. Hesse wurde zum apl. Prof. für Organische Chemie ernannt.

München. Dr. habil. R. Hüttel, Chemisches Institut der Universität München, wurde zum Dozenten für Chemie ernannt.

Dozent Dr. habil. F. Kneule wurde zum Konservator am Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule ernannt.

Wien. Dr. techn. habil. F. Windmaisser, Wien, Baurat im Technischen Schuldienst an der Staatlichen Ingenieurschule, wurde zum Dozenten für Anorganische Chemie an der T. H. ernannt.

Zürich. Prof. Dr.-Ing. Robert Dürrer hat einen Ruf an die Eidgenössische Technische Hochschule in Zürich angenommen, wird aber bis zur Ernennung eines Nachfolgers die Leitung des Instituts für Eisenhüttenkunde an der Techn. Hochschule beibehalten.

JENA er GLAS
Claisenkolben
nach einheitlichen Gesichtspunkten neu durchkonstruiert:
Beschränkung der Substanzverluste — Kurze Dampfwege — Schonung der Gummistopfen — Lange Hälse — Größere Leistung im Hochvakuum — Weite Kondensationsrohre — Arbeitserleichterung durch passende Kühler, Thermometer, Siedekapillaren — Neue Formen für Normalschliffe — Sonderformen für rasch erstarrende Destillate
Unsere Druckschrift 6800 ist grundlegend für die richtige Verwendung von Claisenkolben
JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA
Bezug durch den Fachhandel

Die Chemie des Thiophens

Von

Dr.-Ing. **Wilhelm Steinkopf**

em. o. Professor an der Techn. Hochschule Dresden

VIII, 232 Seiten, mit 1 Abbildung. (1941)
RM 18.—, geb. RM 19.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 53)

Der Verfasser legt die Ergebnisse seiner 30jährigen „Studien in der Thiophenreihe", meisterhaft dargestellt, in gedrängter Kürze übersichtlich und klar zusammengefaßt, vor, in welche er alle übrigen inzwischen veröffentlichten und in zahlreichen Einzelberichten verstreuten neuen Tatsachen des ganzen Gebietes eingeflochten hat. Man ist angesichts dieses Überblickes erstaunt über die Fülle an neuem Material, welches wir in erster Linie den eigenen Arbeiten des Verfassers verdanken .... Sowohl die Studierenden als auch alle in der Technik stehenden an der Thiophenchemie interessierten Chemiker werden das Erscheinen dieses Buches, für welches sich jedes Wort der Empfehlung erübrigt, dankbar begrüßen. ***Die Chemie***

... mit der Gründlichkeit eines Beilstein zusammengestellt, so daß es in der vortrefflichen Übersicht für jeden, der sich auf diesem interessanten Sondergebiet der synthetisch-organischen Forschung orientieren oder einarbeiten will, wertvolle Dienste leisten wird. ***Korrosion und Metallschutz***

Verlag von Theodor Steinkopff
Dresden und Leipzig

Soeben erschien:

Kleines Praktikum der Kolloidchemie

Von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald

Universität Leipzig

Mitbearbeitet von **Dr. P. Wolski** u. **Dr. A. Kuhn**

Neunte, unveränderte Auflage

XII, 174 Seiten, mit 21 Abbildungen

Kart. RM 3.60

Der Referent kann aus eigener Erfahrung als Leiter eines Kolloidlaboratoriums bezeugen, daß dieses Praktikum ganz vorzüglich ist.

Zeitschrift für Elektrochemie

Der um die Förderung der Kolloidchemie verdiente Verfasser hat in seinem kleinen Praktikum eine Fülle von meist einfachen Versuchen beschrieben, die in ganz ausgezeichneter Weise in die Grundlagen der Kolloidchemie einführen.

Zeitschr. f. d. physik. u. chem Unterricht

Verlag von Theodor Steinkopff
Dresden und Leipzig

Amidosulfosäure

Kahlbaum

Reagens zur restlosen Zerstörung von HNO_2 vor dem NO_3' Nachweis

Wie alle Reagenzien

Kahlbaum

in bewährter Reinheit

SCHERING A.G. BERLIN

In Vorbereitung:

Kunststoffchemie

in Einzeldarstellungen

Unter Mitwirkung namhafter Fachmänner aus Theorie und Praxis herausgegeben von

H. von Euler Stockholm — **E. Jenckel** Aachen — **W. Scheele** Celle

ZWECK UND ZIEL DER SAMMLUNG:

Da die in raschem Aufbau befindliche Kunststoffchemie hauptsächlich durch die Technik beeinflußt wurde, ist die rein wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiet noch nicht hinreichend entwickelt und auch das Schrifttum über Kunststoffe vorwiegend von der Praxis und der technischen Anwendung beherrscht. Die rein chemischen Erkenntnisse finden sich meist in nicht allgemein zugänglichen Patenten des In- und Auslands niedergelegt.

Die aber nunmehr notwendige wissenschaftlich-theoretische Behandlung kann angesichts der Fülle des Materials in einer Gesamtdarstellung von einem einzigen Autor jetzt kaum geschaffen werden. Es wird daher die Kunststoffchemie in einzelne Themen aufgelöst und in zwanglos erscheinenden Bändchen behandelt werden.

Mitteilungen über die ersten Bände erscheinen später.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

G.V.

Bölo-K ALKALIFREI

Bölo-K

markenpflichtig

das hautschonende Reinigungsmittel in Stückform

für berufsgefährdete u. geschädigte Haut

Wegen Bezugsmöglichkeiten bitten wir anzufragen

Hersteller:

Cirine-Werke Chemnitz

E. MERCK DARMSTADT

ARZNEIMITTEL

CHEMIKALIEN

REAGENZIEN

DER CHEMISCHEN FABRIK

E. Merck

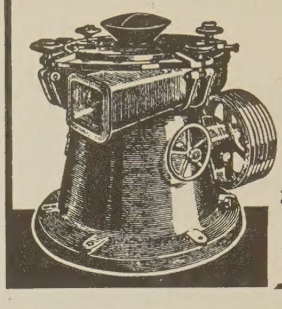
DARMSTADT

WELTBEKANNT DURCH

REINHEIT UND ZUVERLÄSSIGKEIT

Gebrüder Haake, Fabrik wissenschaftl. Apparate, Post Hermsdorf b. Dresden

CONDUX-MÜHLEN



Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermahlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe spröde u. elastische Stoffe aller Art

ZERKLEINERUNGS-MASCHINEN
Ing. Karl Behnsen & Co.

Anfragen sind an den Verlag der Kolloid-Z. zu richten.

Zum sofortigen Eintritt

anorganischer Chemiker

mit Erfahrungen auf dem Gebiet der Kolloidchemie zur Leitung eines Fabriklaboratoriums **gesucht.** Bew. m. Unterl. erb. u. H. G. 527 an Ala, Hamburg 1

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!
B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.
C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**
„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Viskosität der Kolloide

Von Dr.-Ing. **W. Philippoff**
Forschungslaboratorium Prof. Dr. Heß im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem

XV, 453 Seiten, mit 254 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. (1942)
Preis RM 45.—, geb. RM 47.—

(Handbuch der Kolloidwissenschaft, Bd. 9)

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF DRESDEN UND LEIPZIG

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-PRESSLER
für alle photoelektrischen Untersuchungen und Forschungsarbeiten in der *Chemie*

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit

SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM.

INFRAM G.m.b.H
LEIPZIG C 1

Demnächst beginnt zu erscheinen

Fortschritte der physikalischen Chemie

herausgegeben von

Dr. P. Harteck
o. Prof. und Direktor des Inst. für physikal. Chemie der Universität Hamburg

Dr. H. Ulich
o. Prof. u. Dir. d. Institutes für physik. Chemie u. Elektroch. der T. H. Karlsruhe i. B.

Zweck und Ziel der Sammlung:

Nach zusammenhängenden, kurzen, kritischen und zukunftsweisenden Fortschrittsberichten auf dem Gebiet der reinen und angewandten physikalischen Chemie besteht zweifellos ein Bedürfnis. Monographien und Handbücher vermögen dieses nicht ausreichend zu befriedigen, auch nicht Einzelabhandlungen in Zeitschriften.

In dieser neuen Sammlung von Einzelarbeiten werden Berichte aus allen Gebieten der physikalischen Chemie erscheinen, die berufene Fachleute über die Fortschritte ihres Arbeitsgebietes in für weitere Kreise der chemischen und physikalischen Wissenschaft und Praxis sowie der Nachbarwissenschaften verständlicher und anregender Weise erstatten.

Die Bändchen erscheinen zwanglos je nach Bedarf in verschiedenem Umfang. Jedes Bändchen ist einzeln käuflich. — Nähere Mitteilungen folgen.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Unsere

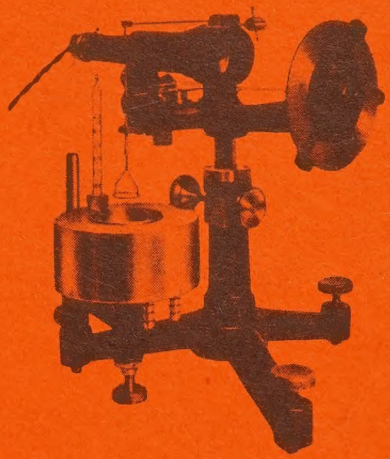
Oxalfone

die bewährten oberflächenaktiven Mittel für die Faserveredlung und andere Zwecke

RUDOLF & CO. CHEMISCHE FABRIK
ZITTAU · WARNSDORF SUDETENLAND

Interfacial-Tensiometer

nach Lecomte du Nouy
Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich



Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln
Nachweis von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen

A. Krüss · Hamburg 39 b
Optisch-mechanische Werkstätten
Inh. Dr. Paul Krüss — Gertigstraße 31

Licht-elektrische Kolorimeter

Universal-Kolorimeter
bereits 1000fach bewährt · Völlig objektive Arbeitsweise Meßwert am Zeigerinstrument sofort ablesbar — Höchste Empfindlichkeit · Meßbereich von 0,1—100 % Absorption
Neues Modell III mit Multiflex-Galvanometer

Praktische Zusatzgeräte
Reagensglaseinsätze und Durchlaufküvette für Serienmessungen · Quecksilber- und Natriumlampe für monochromatische Messungen · Spannungsgleichhalter

Spezialausführungen:
Durchfluß-Kolorimeter, Fluoreszenz-Kolorimeter, Spektralphotometer und Eintauch-Kolorimeter

Verlangen Sie unsere neue Kolorimeterbroschüre

DR. B. LANGE
SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14—18
Fernruf: 85 08 88

Hautschädigungen durch Lösungsmittel (Benzin, Petroleum, Äther, Alkohol, Terpentin usw.) verhindern oft die erstrebte Leistungssteigerung durch den Ausfall an Arbeitsstunden.

Wirksamen Schutz gegen die meisten Lösungsmittel gewährt die Hautschutzsalbe

Blankonin

Carl Blank, Bonn/Rh., Chem.-pharm. Abtlg.